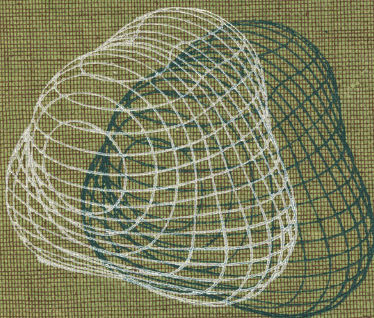
# CHIMIE CUANTICĂ

R. DAUDEL
G. LEROY · D. PEETERS · M. SANA



EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

# Chimie cuantică

**Raymond Daudel**
*Centrul Național de Cercetare Științifică,*
*Sorbona, Paris*

**Georges Leroy, Daniel Peeters,**
**Michel Sana**
*Laboratorul de Chimie Cuantică,*
*Universitatea Catolică din Louvain*

EDITURA ACADEMIEI
REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
București, 1988

Această carte reprezintă traducerea lucrării *Quantum Chemistry* de Raymond Daudel, Georges Leroy, Daniel Peeters și Michel Sana, apărută la John Wiley & Sons în 1983

Traducători:

Dr. Mihaela Hillebrand, Dr. Elena Volanschi și Dr. Cezar Bendic

*Facultatea de Tehnologie Chimică*
*Institutul Politehnic București*

# Prefață

*Prin constituirea chimiei cuantice, inițiată o dată cu publicarea în anul 1927, de către Heitler și London, a lucrării referitoare la explicarea, în cadrul mecanicii cuantice, a naturii legăturii chimice covalente din molecula de hidrogen, procesul de cunoaștere din domeniul chimiei a căpătat o nouă dimensiune. Niciodată străină față de modurile de abordare și demersurile fizicii, chimia își îngemăna acum mai strîns ca oricînd evoluția și programele cu această știință, față de care se găsea într-o interesantă relație: mai întîi, aceea de beneficiar al unor concepte și metode ce s-au dovedit indispensabile unei înțelegeri adecvate a mecanismelor prin care substanțele, izolate sau în interacțiune, își păstrează sau, dimpotrivă, își pierd identitatea. Pe de altă parte, însă, dacă fizica și-a putut îngădui să zăbovească mai multă vreme asupra unor cazuri simple — ca atomul de hidrogen sau oscilatorul armonic — în a căror elementaritate noile concepte ale mecanicii cuantice găseau un teren propice de afirmare, acreditare și perfecționare, chimia era constrînsă de însăși varietatea domeniului ei de interes, ca și de orientările pragmatice care au animat întotdeauna pe slujitorii ei, să îndrăznească ieșirea din academismul cazurilor reductibile la modele pure, să forțeze prin ipoteze, artificii și aproximații cutezătoare, aplicarea roditoarei mecanici cuantice și la ansambluri de microparticule mult mai complexe decît cele îndeobște abordate de fizică. Succesele chimiei cuantice în această direcție vor rămîne în istoria științelor surori — fizica și chimia — drept un convingător exemplu de dialectică constructivă a raporturilor, de cooperare armonioasă și competiție creatoare.*

*Specificul fenomenelor chimice și fizico-chimice, marea diversitate și înaltul lor grad de complexitate, ca și numărul foarte mare și în continuă creștere al moleculelor la studiul cărora chimia cuantică este solicitată să-și aducă contribuția au făcut ca prezentarea metodelor sale să apeleze întotdeauna la abordări în care rigoarea științifică a trebuit să fie susținută de însemnate eforturi imaginative. Nu întîmplător, un fizician de prestigiul lui J. Ziman, califica munca de obținere a funcțiilor de undă electronice în sisteme atomice și moleculare complexe drept o delicată îmbinare între un meșteșug și o artă. În această privință, lucrarea de față aduce ample și edificatoare dovezi.*

*După publicarea, de-a lungul mai multor ani, a unei serii de lucrări deosebit de valoroase dedicate domeniului chimiei cuantice, printre ai cărui pionieri este consacrat cu îndreptățire, profesorul Raymond Daudel de la Sorbona, membru al Institutului Franței, fondator și director al Centrului de Mecanică Cuantică Aplicată, a cărui teză de doctorat, cu subiect din domeniul teoriei cuantice a legăturii chimice, a fost îndrumată de însuși creatorul mecanicii ondulatorii, fizicianul Louis de Broglie, a elaborat, în colaborare cu Georges Leroy, Daniel Peeters și Michel Sana de la Universitatea Catolică din Louvain, o sistematică și amplă lucrare avînd ca obiect*

*prezentarea stadiului actual al metodelor și aplicațiilor chimiei cuantice. Planul lucrării înscrie bogatul conținut al volumului în cadrul a trei mari secțiuni, dedicate respectiv fundamentelor chimiei cuantice, aplicațiilor sale la studiul structurii electronice a moleculelor și la investigarea proprietăților acestora, datorate poziției relative a nucleelor.*

*Prezentate cu minuție, de la principiile de calcul și pînă la interpretarea concretă a rezultatelor numerice, metodele chimiei cuantice își găsesc în acest volum expunerea potrivită unei asimilări temeinice, în vederea unei utilizări efective. În această privință, lucrarea realizată de eminentul fizician francez constituie o admirabilă călăuză și, totodată, un îndemn pentru cititor, de a aborda pe această cale cele mai stimulative aspecte teoretice ale chimiei moderne, în legătură cu care fizica își găsește un amplu cîmp de aplicații și valorificare.*

*Lucrarea reputatului nostru coleg francez este însă mai mult decît atît: prin accentele ei epistemologice, prin asociații de idei erudite, printr-o cultivare măsurată a metaforei științifice în folosul expresivității unei expuneri astfel salvată de neajunsurile aridității,* Chimia Cuantică *ni se înfățișează drept un autentic act de cultură, amintindu-ne mereu că autorul ei este un intelectual de ample și intense preocupări, din care nu lipsesc etica actului de cunoaștere, interferențele disciplinare, sincretismele, dialogul și cooperarea culturilor și, nu în ultimul rînd, revelațiile artelor. Profilul acestei spiritualități se răsfrînge, de altfel, cu folos asupra vocației declarate și stilului adoptat de Academia Europeană de Științe, Arte și Litere, instituție ce și-a cucerit, de-a lungul existenței, un înalt și binemeritat prestigiu, pe care și-l datorează în largă măsură președintelui ei, profesorul Raymond Daudel.*

*Apropiat prin profesiune, ca și printr-o fructuoasă cooperare pe linia Academiei Europene, de profesorul Daudel — ale cărui sentimente prietenești față de țara noastră și-au găsit, în ultimii ani, numeroase și impresionante expresii — îmi este deosebit de plăcut să prezint cititorilor noștri de specialitate această lucrare, reprezentativă pentru opera științifică a autorului. Aflați în fața traducerii românești a celei de-a doua ediții, considerabil îmbogățită și actualizată prin comparație cu prima ediție — și ea calificată, la data apariției, drept un tratat de referință în domeniu — specialiștii vor prețui, fără îndoială, cuprinderea și consistența deosebită a lucrării.*

*Apreciind calitatea ediției realizate de Editura Academiei R. S. România sub competenta îngrijire a profesorului Victor Sahini, membru corespondent al Academiei, exprim convingerea că volumul de față nu va întîrzia să găsească în România publicul larg și receptiv pe care îl merită pe deplin.*

Acad. prof. IOAN URSU

# Prefață

*Pentru a înțelege realizarea pe care o constituie prezentarea, în 1983, într-un volum de aproximativ 550 de pagini, a principiilor de bază, a teoriei și metodologiei generale, precum și a unui număr de rezultate esențiale ale chimiei cuantice, este suficient să remarcăm faptul că volumul are, practic, exact aceeași dimensiune ca și* Chimia cuantică, *publicată în 1959, de R. Daudel, R. Lefebvre și C. Moser, pentru care reprezintă o a doua ediție transformată.*

*În ultimii cincisprezece ani s-a asistat la o asemenea dezvoltare, sofisticare și diversificare a metodelor chimiei cuantice, la extinderea aplicării acestora în așa de multe direcții de explorare, la o abundență de rezultate în atît de multe domenii distincte, încît o asemenea realizare era, aprioric, improbabilă. Dar iată, domnii Daudel, Leroy, Peeters și Sana au realizat o sinteză remarcabilă a conceptelor, ideilor și metodelor de calcul actuale care conduc studiul structurii atomilor și moleculelor, în comportamentul lor static și dinamic.*

*A avea toate aceste date într-o prezentare clară, împreună cu referirile fundamentale la lucrările originale, într-un volum ușor de mînuit, reprezintă un instrument de lucru de o mare utilitate.*

*Sper că acest volum va fi folositor tuturor chimiștilor, în strădania lor de a înțelege ce sînt, de fapt, moleculele, și că îi va incita pe studenți pe calea explorărilor.*

Bernard Pullman

# Cuprins

**Partea a III-a : PĂTRUNZÎND MAI ÎN ADÎNCIME ÎN MIȘCAREA NUCLEELOR**

# Constante fizice generale

| | | | |
|---|---|---|---|
| Viteza luminii în vid | $c$ | $2{,}997925_1$ | $\times 10^8$ ms$^{-1}$ |
| Constanta gravitațională | $G$ | $6{,}670_5$ | $\times 10^{-11}$ N m$^2$ kg$^{-2}$ |
| Sarcina elementară | $e$ | $1{,}60210_2$ | $\times 10^{-19}$ C |
| | | $4{,}80298_7$ | $\times 10^{-10}$ u.e.s. |
| Numărul lui Avogadro | $N_A$ | $6{,}02252_9$ | $\times 10^{23}$ mol$^{-1}$ |
| Unitatea atomică de masă | $u$ | $1{,}6604_2$ | $\times 10^{-27}$ kg |
| Masa de repaus a electronului | $m_e$ | $9{,}10908_{13}$ | $\times 10^{-31}$ kg |
| Masa de repaus a protonului | $m_p$ | $1{,}67252_3$ | $\times 10^{-27}$ kg |
| Masa de repaus a nucleului | $m_p$ | $1{,}67482_3$ | $\times 10^{-27}$ kg |
| Constanta Faraday | $F$ | $9{,}64870_5$ | $\times 10^4$ Cmol$^{-1}$ |
| Constanta lui Plank | $h$ | $6{,}62559_{16}$ | $\times 10^{-34}$ Js |
| | $\hbar = h/2\pi$ | $1{,}054494_{25}$ | $\times 10^{-34}$ Js |
| Constanta de structură fină | $\alpha = 2\pi e^3/hc$ | $7{,}29720_3$ | $\times 10^{-3}$ |
| Sarcina specifică a electronului | $e/m_e$ | $1{,}758796_6$ | $\times 10^{11}$ Ckg$^{-1}$ |
| Cuanta de flux magnetic | $h/e$ | $4{,}13556_4$ | $\times 10^{-15}$ Wb |
| Constanta lui Rydberg | $R_\infty$ | $1{,}0973731_1$ | $\times 10^7$ m$^{-1}$ |
| Raza Bohr | $a_0$ | $5{,}29167_2$ | $\times 10^{-11}$ m |
| Lungimea de undă Compton pentru electron | $h/m_e c$ | $2{,}42621_2$ | $\times 10^{-12}$ m |
| Raza electronului | $r_e = e^2/m_e c_2$ | $2{,}81777_4$ | $\times 10^{-15}$ m |
| Secțiunea eficace Thompson | $8\pi r_e^3/3$ | $6{,}6516_2$ | $\times 10^{-29}$ m$^2$ |
| Lungimea de undă Compton pentru proton | $\lambda_{C,p}$ | $1{,}321398_{13}$ | $\times 10^{-15}$ m |
| Raportul giromagnetic pentru proton | $\gamma_p$ | $2{,}675192_7$ | $\times 10^8$ rad s$^{-1}$ T$^{-1}$ |
| Magnetonul Bohr | $\mu_B$ | $9{,}2732_2$ | $\times 10^{-24}$ JT$^{-1}$ |
| Magnetonul nuclear | $\mu_N$ | $5{,}05050_{13}$ | $\times 10^{-27}$ JT$^{-1}$ |
| Momentul magnetic al protonului | $\mu_p$ | $1{,}41049_4$ | $\times 10^{-26}$ JT$^{-1}$ |
| Constanta gazelor | $R$ | $8{,}31434_{35}$ | $\times$ JK$^{-1}$ mol$^{-1}$ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Constanta Boltzmann | $k$ | $1{,}38054_6$ | $\times 10^{-23}$ JK$^{-1}$ |
| Prima constantă a radiației ($2\pi hc^3$) | $c_1$ | $3{,}74150_9$ | $\times 10^{-16}$ Wm$^2$ |
| A doua constantă a radiației ($hc/k$) | $c_2$ | $1{,}43879_6$ | $\times 10^{-2}$ mK |
| Constanta Stefan-Boltzmann | $\sigma$ | $5{,}6697_{10}$ | $\times 10^{-8}$ Wm$^{-2}$K$^{-4}$ |
| Constanta de permitivitate ($1/c^2\mu_0$) | $\varepsilon_0$ | $8{,}854184_7$ | $\times 10^{-12}$ Fm$^{-1}$ |
| Constanta de permeabilitate | $\mu_0$ | $4\pi$ | $\times 10^{-7}$ Hm$^{-1}$ |
| Accelerația gravitațională | g | 9,80665 ms$^{-2}$ | |
| Caloria termochimică | cal | 4,1840 J | |
| Presiunea atmosferică normală | $P$ | 1,01325 | $\times 10^5$ Nm$^{-2}$ |
| Litrul | l | 1,000028 | $\times 10^{-3}$ m$^3$ |
| Zero grade Celsius | °C | 273,16 K | |

C = coulomb, u.e.s. = unități electrostatice, F = Farad, G = gauss, H = henry, Hz = hertz, J = joule, K = grad Kelvin, kg = kilogram, m = metru, N = newton, rad = radian, s = secundă, T = tesla, W = watt, Wb = weber

## Partea I

# Chimie cuantică generală

# 1

# Principii de bază și metode

## 1.1. Despre mecanica ondulatorie

### 1.1.1. O primă privire asupra structurii mecanicii ondulatorii

În cele ce urmează se presupune că cititorul posedă anumite cunoștințe de mecanică cuantică. De aceea conceptele de bază nu se vor mai reaminti.

Bridgman [1] a spus că un concept fizic este un set de operații. Noțiunea cantitativă de „lungime”, de exemplu, este echivalentă cu un set de operații care permite măsurarea lungimii. Din acest punct de vedere este utilă distincția între operații experimentale și operații raționale. Operațiile experimentale se execută în laborator folosind diferite aparate. Operațiile raționale se execută mental cu ajutorul hîrtiei, creioanelor sau calculatoarelor electronice.

Mecanica ondulatorie se prezintă ca o metodă eficientă ce asociază operațiile raționale cu cele experimentale. Să presupunem că există dovezi experimentale care conduc la concluzia că la momentul $t$ există un electron într-o anumită regiune a laboratorului. Dacă la acel timp, un mic contor de electroni este plasat într-un anumit punct M al acestei regiuni, există o anumită probabilitate ca să fie auzit un semnal corespunzător pătrunderii electronului în contor. Se poate deci asocia o funcție de undă de „probabilitate”, $\Psi(M, t)$, prezenței electronului într-un spațiu dat. Aceasta este unda de tip de Broglie [2], definită astfel încît probabilitatea $dp$ de a găsi electronul în volumul elementar $dv$ din jurul punctului M la momentul $t$ să fie dată de ecuația :

$$dp = |\Psi(M, t)|^2 \, dv \tag{1.1}$$

Dacă se presupune că electronul se găsește în spațiul considerat, atunci probabilitatea de a găsi electronul în tot spațiul trebuie să fie egală cu unitatea. În consecință :

$$\int_{\mathbb{R}} |\Psi(M, t)|^2 \, dv = 1 \tag{1.2}$$

dacă se notează cu $\mathbb{R}^3$ spațiul tridimensional.

Astfel, toate funcțiile de undă au o normă finită și aparțin unui ansamblu de funcții cu normă finită. Pe acest ansamblu de funcții se poate construi un spațiu vectorial în așa fel încît orice funcție să poată fi reprezentată ca un vector în acest spațiu, denumit spațiu Hilbert $\mathbb{E}$.

Mecanica ondulatorie asociază fiecărei operații de măsură a unei proprietăți electronice un operator asupra funcției de undă corespunzătoare.

În tabelul 1.1 sînt prezentați operatorii asociați cu proprietățile clasice.

*Tabelul 1.1*

Corespondența dintre mărimile clasice și operatorii mecanicii ondulatorii

| Mărimi clasice | | Operatori |
|---|---|---|
| Poziție (coordonate) | $x$ | $\times x$ |
| | $y$ | $\times y$ |
| | $z$ | $\times z$ |
| Masă | $m$ | $\times m$ |
| Sarcină | $e$ | $\times e$ |
| Constanta Plank | $h$ | $\times h$ |
| Energie potențială | $V(x, y, z)$ | $\times V(x, y, z)$ |
| Moment | $p_x$ | $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$ |
| | $p_y$ | $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}$ |
| | $p_z$ | $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z}$ |
| Energie totală | | $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}$ |

Expresiile altor operatori pot fi obținute din operatorii din tabelul 1.1 pe baza următoarelor reguli : „Dacă o mărime clasică $A$ este suma a două mărimi $B$ și $C$, operatorul $A_{op}$ va fi suma operatorilor $B_{op}$ și $C_{op}$. Dacă mărimea clasică $A$ este un produs a două mărimi $B$ și $C$, atunci $A_{op}$ va fi produsul operatorilor $B_{op}$ și $C_{op}$.

Pentru o mai mare rigurozitate ar fi necesară introducerea unui sistem mai complex de spații vectoriale, deoarece anumiți operatori din tabelul 1.1 (de exemplu $x$, $y$ sau $z$) nu au vectori proprii într-un spațiu Hilbert, $\mathbb{E}$. Acest sistem de spații vectoriale trebuie să conțină :

a) un spațiu nuclear $N$ pe care se poate defini o familie de produse scalare între care există anumite relații specifice. Acest spațiu trebuie să cuprindă funcții rapid descrescătoare ;

b) spațiul Hilbert $\mathbb{E}$ ;

c) spațiul dual al spațiului $N$, notat cu $N^*$. Acest „dual" poate fi spațiul funcțiilor de distribuție. În acest spațiu, un operator ca $x$, are vectori proprii ce reprezintă măsurile Dirac.

Tabelul 1.1 poate fi folosit pentru a găsi și o altă expresie a operatorului asociat cu valoarea experimentală a energiei electronului. Energia clasică se poate scrie sub forma :

$$E = \frac{1}{2} mv^2 + V(x, y, z) \tag{1.3}$$

în care $v$ reprezintă viteza particulei și $V(x, y, z)$ energia potențială. Se poate, de asemenea, scrie :

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V(x, y, z) \tag{1.4}$$

Operatorul corespunzător, denumit *operatorul hamiltonian* $H$, va fi deci :

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x, y, z) \tag{1.5}$$

Teoria va fi consistentă dacă (și numai dacă) efectul operatorului $H$ asupra funcției de undă este echivalent cu efectul celuilalt operator al energiei $-(h/2\pi\mathrm{i})(\partial/\partial t)$, respectiv dacă :

$$H\Psi(\mathrm{M}, t) = -\frac{h}{2\pi\mathrm{i}} \frac{\partial\Psi(\mathrm{M}, t)}{\partial t} \tag{1.6}$$

Ecuația (1.6) este ecuația undelor și trebuie satisfăcută de orice funcție de undă.

În anumite cazuri simple, rezultatul acțiunii unui operator $A_{\mathrm{op}}$ asupra funcției de undă $\Psi$ este o altă funcție, aparținînd aceluiași spațiu $\mathbb{E}$.

$$A_{\mathrm{op}}\Psi = \Phi \tag{1.7}$$

Dacă funcția rezultată $\Phi$ este proporțională cu $\Psi(\Phi = \alpha\Psi)$, se spune că funcția $\Psi$ este o funcție proprie a operatorului și constanta de proporționalitate $\alpha$ este o valoare proprie a acestui operator. Ecuația (1.7) devine

$$A_{\mathrm{op}}\Psi = \alpha\Psi \tag{1.8}$$

Unui operator dat $A_{\mathrm{op}}$ îi va corespunde un set de valori proprii $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_i \ldots$, care va fi notat $\{\alpha_i\}$. Acest set de numere se numește *spectrul operatorului*.

*Primul principiu al mecanicii ondulatorii* afirmă că *șirul de valori posibile, măsurate pentru o anumită mărime A constă din spectrul operatorului $A_{\mathrm{op}}$ asociat respectivei mărimi, pe baza regulilor stabilite anterior*. De exemplu, valorile posibile pentru energia unui electron descris de hamiltonianul $H$ sînt date de șirul valorilor proprii $E_i$ care satisfac ecuația :

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \tag{1.9}$$

Aceasta este ecuația lui Schrödinger [3].

*Din toate acestea rezultă că mecanica ondulatorie stabilește un izomorfism între un ansamblu de șiruri de operații experimentale și un ansamblu de șiruri de operații raționale.*

Să considerăm un electron ce se mișcă în cîmpul unei sarcini electrice fixe, $+e$. Un astfel de sistem reprezintă un model adecvat pentru atomul de hidrogen. Dacă se notează cu $r$ distanța de la sarcină la punctul M, energia potențială a electronului situat în acest punct este :

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \tag{1.10}$$

Ecuația lui Schrödinger poate fi scrisă explicit sub forma :

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\Psi_i(\mathrm{M}, t) - \frac{e^2}{r}\Psi_i(\mathrm{M}, t) = E_i\Psi_i(\mathrm{M}, t) \tag{1.11}$$

unde $\Delta$ (denumit operatorul Laplace) reprezintă suma derivatelor de ordin doi :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{1.12}$$

Matematic, se poate arăta că singurele valori $E_i$ care conduc la soluții convenabile sînt cele care satisfac ecuația :

$$E_i = \frac{-2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} \tag{1.13}$$

unde $n$ este un număr întreg, denumit *număr cuantic total*. Astfel, orice determinare a energiei atomului de hidrogen va conduce la o valoare $E_i$ care satisface ecuația (1.13).

Fie $\Psi$ (M, $t$) funcția de undă a unui electron și $A$ o proprietate a acelui electron. În consecință, vom considera operatorul corespunzător $A_{op}$ și ecuația :

$$A_{op} f_i(\mathrm{M}, t) = \alpha_i f_i(\mathrm{M}, t) \tag{1.14}$$

care definește funcțiile proprii $f_i$, și valorile proprii $\alpha_i$ care coincid cu valorile posibile pentru $A$ (principiul întîi).

În cazurile simple, funcția $\Psi$ (M, $t$) poate fi dezvoltată ca o combinație liniară a diferitelor funcții proprii :

$$\Psi(\mathrm{M}, t) = \sum_i C_i(t) f_i(\mathrm{M}, t) \tag{1.15}$$

*Principiul al doilea stabilește că probabilitatea $p_i$ de a găsi valoarea $\alpha_i$ ca o măsură a proprietății $A$ la timpul $t$ este:*

$$p_i = |C_i(t)|^2 \tag{1.16}$$

De aceea, dacă funcția de undă $\Psi(\mathrm{M}, t)$ coincide cu una din funcțiile proprii ale hamiltonianului $H$ se poate scrie :

$$\Psi(\mathrm{M}, t) = \Psi_i(\mathrm{M}, t) \tag{1.17}$$

Deci, probabilitatea de a găsi energia $E_i$ este egală cu unitatea. ***Fiind siguri că energia electronului este $E_i$***, se spune că *electronul se găsește într-o stare staționară.*

## 1.1.2. Un exemplu simplu și detaliat de aplicare a mecanicii ondulatorii

Să ne imaginăm un electron constrîns să se deplaseze în lungul unui segment de dreaptă de lungime $l$ cu originea în punctul O. În acest spațiu monodimensional, ecuația lui Schrödinger se reduce la :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\ \frac{\mathrm{d}^2\Psi_i\,(\mathrm{M}, t)}{\mathrm{d}x^2} + V(\mathrm{M})\Psi_i(\mathrm{M}, t) = E_i\Psi_i(\mathrm{M}, t) \tag{1.18}$$

pentru $0 < x < l$, dacă $x$ reprezintă coordonata lui M. Se presupune că $V(\mathrm{M})$ are o valoare constantă în acest interval. Pentru a asigura existența electronului în lungul segmentului, este necesară introducerea unui potențial $V(\mathrm{M})$ care să tindă către infinit cînd $x$ tinde către limitele segmentului, 0 sau $l$. Deoarece un potențial poate fi definit pînă la o constantă aditivă, $V(\mathrm{M})$ poate fi considerat zero pentru $0 < x < l$. Ecuația (1.18) devine :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\ \frac{\mathrm{d}^2\,\Psi_i}{\mathrm{d}x^2} = E_i\Psi_i \qquad \text{pentru } 0 < x < l \tag{1.19}$$

Soluția acestei ecuații este :

$$\Psi_i(x, t) = k(t)\sin\,(a_i x + b) \tag{1.20}$$

Introducînd această expresie în (1.19) se obține ușor următoarea ecuație :

$$E_i = \frac{h^2\,a_i^2}{8\pi^2 m} \tag{1.21}$$

Ținînd seama de comportarea ecuației (1.18) cînd $x$ tinde către 0 sau $l$, rezultă că numai anumite funcții definite de ecuația (1.20) sînt convenabile fizic. Al doilea membru al ecuației (1.18) este întotdeauna finit. De aceea, cînd $x$ tinde către 0 sau $l$, primul membru al ecuației *trebuie* să fie de asemenea finit ; deoarece derivata de ordin 2 a funcției $\Psi_i$ rămîne finită și $V$ tinde către infinit, $\Psi_i$ trebuie să tindă către 0. De aceea este necesar ca :

$$a_i l = n_i \qquad \text{și} \qquad b = q\pi \tag{1.22}$$

$n_i$ și $q$ fiind numere întregi. Ecuațiile (1.21) și (1.22) conduc la :

$$E_i = \frac{n_i^2 h^2}{8ml} \qquad (1.23)$$

și orice valoare măsurată a energiei electronului va aparține șirului de numere $E_i$ dat de ecuația (1.23). Această discuție simplă arată originea numărului cuantic de tipul $n_i$. Forma funcției de undă fiind independentă de valoarea lui $q$, se va selecta valoarea :

$$q = 0$$

Funcția proprie devine acum :

$$\Psi_i(x, t) = k(t) \sin \frac{n_i \pi}{l} x \qquad (1.24)$$

Pentru a obține forma dependenței $k(t)$ se va considera o *stare staționară* a electronului pentru care funcția de undă coincide cu funcția proprie $\Psi_i$. Astfel, $\Psi_i$ va trebui să fie soluție a ecuației undelor :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \qquad (1.25)$$

Dar :

$$-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial k(t)}{\partial t} \sin \frac{n_i \pi}{l} x \qquad (1.26)$$

și

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \Psi_i}{dx^2} = E_i k(t) \sin \frac{n_i \pi}{l} x \qquad (1.27)$$

Astfel vom avea :

$$E_i k(t) = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial k(t)}{\partial t} \qquad (1.28)$$

ceea ce implică :

$$k(t) = N e^{-(2\pi i/h) E_i t} \qquad (1.29)$$

în care $N$ este o constantă. Funcția de undă asociată unui electron constrîns să se deplaseze în limitele segmentului va fi în final :

$$\Psi_i(x, t) = N \sin \frac{n_i \pi}{l} x e^{-(2\pi i/h) E_i t} \qquad (1.30)$$

Probabilitatea de a găsi electronul între $x$ și $x + \mathrm{d}x$ este dată de formula :

$$\mathrm{d}p = |\Psi_i|^2 \, \mathrm{d}x \qquad (1.31)$$

și densitatea de probabilitate $\rho(x, t)$ :

$$\rho(x, t) = \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} = |\Psi_i|^2 \qquad (1.32)$$

Deoarece $\Psi_i$ este o funcție de variabilă complexă, pătratul modulului $|\Psi_i|^2$ poate fi scris sub forma :

$$|\Psi_i|^2 = \Psi_i \Psi_i^* \qquad (1.33)$$

dacă $\Psi_i^*$ reprezintă funcția complex conjugată a lui $\Psi_i$. De aceea :

$$\rho(x, t) = |\Psi_i|^2 = N^2 \sin^2 \frac{n_i \pi}{l} x \mathrm{e}^{-(2\pi \mathrm{i}/h) E_i t} \, \mathrm{e}^{+(2\pi \mathrm{i}/h) E_i t} = N^2 \sin^2 \frac{n_i \pi}{l} x \qquad (1.34)$$

*Relația* (1.34) *arată că densitatea electronică pentru o stare staționară nu depinde de timp.* Figura 1.1 arată modul în care $\Psi_i(x, t)$ depinde de $x$.

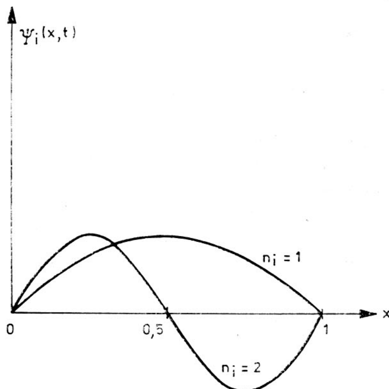



Fig. 1.1. — Variația funcției de undă $\Psi$ cu coordonata $x$.

Dacă electronul se găsește în starea fundamentală ($n_i = 1$) densitatea electronică $\rho$ se anulează pentru $x = 0$ și $x = 1$ și atinge un maxim pentru $x = 1/2$. Pentru starea excitată corespunzătoare lui $n_i = 2$, densitatea $\rho$ este zero pentru $x = 0$, $x = 1/2$ și $x = 1$. Numărul de noduri al funcției de undă și deci *numărul de noduri al densității electronice* $\rho$ *crește cu creșterea energiei electronului.*

## 1.2. Funcțiile de undă, conformația nucleară și structura electronică

### 1.2.1. Atomul de hidrogen

Înainte de a discuta detaliile tehnice ale calculului funcțiilor de undă moleculare vor fi analizate ***principiile de bază*** ale structurii electronice și conformației nucleare a moleculelor. Cea mai simplă moleculă monoatomică este atomul de hidrogen! Se vor discuta, deci, anumite aspecte ale funcției de undă electronice asociate cu acest atom.

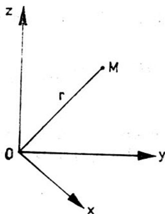



Fig. 1.2. — Coordonatele punctului M.

În principiu, atomul de hidrogen reprezintă o problemă de două corpuri, dar din fericire pentru acest sistem teorema centrului de greutate se aplică și în cadrul mecanicii ondulatorii [4]. De aceea, studiul mișcării a două particule poate fi împărțit în : a) studiul mișcării centrului de greutate și b) studiul mișcării electronului în raport cu nucleul. Să considerăm un sistem clasic de coordonate și un punct M. Fie $r$ distanța dintre acest punct și originea sistemului de coordonate (fig. 1.2).

Ecuația lui Schrödinger pentru mișcarea relativă este :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\Delta\Psi_i(\mathrm{M}, t) - \frac{e^2}{r}\Psi_i(\mathrm{M}, t) = E_i\Psi_i(\mathrm{M}, t) \qquad (1.35)$$

în care $\mu$ reprezintă masa redusă *) :

$$\mu = \frac{m\,M}{m + M} \qquad (1.36)$$

Densitatea probabilității de a găsi nucleul în origine și electronul în punctul M este :

$$\rho(M) = |\Psi(\mathrm{M}, t)|^2 \qquad (1.37)$$

*) $m$ reprezintă masa electronului și $M$ masa nucleului.

pentru o stare staționară. Deoarece $m$ este foarte mic în raport cu $M$ se poate înlocui $\mu$ cu $m$. Ecuația care rezultă :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\Psi_i(M, t) - \frac{e^2}{r}\Psi_i(M, t) = E_i\Psi_i(M, t) \quad (1.38)$$

este identică cu cea care reprezintă mișcarea electronului în cîmpul unei sarcini electrice fixe $+e$.

Considerînd o stare staționară a unui electron legat, energia $E_i$ va fi negativă. Se știe că în acest caz valorile proprii îndeplinesc condiția :

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2h^2} \quad (1.39)$$

în care $n$ reprezintă un număr întreg, *numărul cuantic total*. Orice determinare a energiei atomului de hidrogen (în orice stare legată) va da una din valorile $E_n$.

Dacă $n = 1, 2, 3, \ldots,$ se spune că electronul se găsește în *stratul* $K, L, M, N$ al atomului de hidrogen. Noțiunea de strat este deci echivalentă cu noțiunea de energie.

Funcțiile proprii vor fi :

$$\Psi_{n,l,m}(M) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi) \quad (1.40)$$

în care $l$, $m$ sînt numere întregi (sau zero) care îndeplinesc condițiile :

$$0 \leqslant l \leqslant n \quad \text{și} \quad -l \leqslant m \leqslant l$$

Partea radială a funcției $\Psi$ este corelată cu funcțiile Laguerre, iar partea unghiulară cu funcțiile Legendre, analizate în multe cărți [5].

Funcția de undă corespunzătoare va fi deci :

$$\Psi_{n,l,m}(M, t) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)e^{-(2\pi i/h)E_n t} \quad (1.41)$$

Se vede că pentru o valoare dată a lui $n$, deci pentru o valoare dată a energiei, există diferite funcții de undă posibile. *Energia este degenerată.* Se observă că numărul de funcții de undă independente asociate cu o energie dată $E_n$ este $n^2$ (regula lui Stoner). Dacă $l = 0, 1, 2, 3, \ldots,$ starea electronului se notează cu $s, p, d, f, \ldots$. Dacă $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$, starea electronului se notează cu $\sigma, \pi, \delta, \varphi, \ldots$. În cadrul acestei notații, funcția $\Psi_{2,1,0}$ este o funcție $L, p, \sigma$.

Funcția $K, s, \sigma$ are forma simplă :

$$\Psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^{3/2}}}e^{-r/a_0} \quad (1.42)$$

în care:

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} \tag{1.42}$$

De aceea, probabilitatea d$p$ de a găsi un electron în volumul d$v$, la o distanță $r$ de nucleu, este:

$$\mathrm{d}p = \frac{1}{\pi a_0^3} \mathrm{e}^{-2r/a_0}\, \mathrm{d}v \tag{1.43}$$

Figura 1.3 arată forma acestei funcții. Se observă că probabilitatea de a găsi electronul într-un punct dat din spațiu este maximă în imediata vecinătate a nucleului. Acest rezultat este în contradicție cu teoria lui Bohr, conform căreia electronii se mișcă pe o orbită circulară de rază $a_0$.

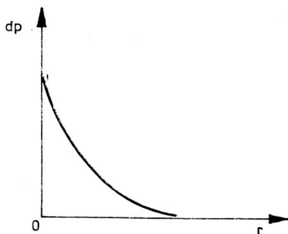
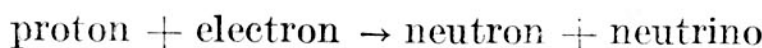
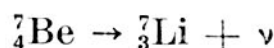



Fig. 1.3. — Variația probabilității în funcție de raza $r$.

Descrierea prin mecanica ondulatorie a atomului de hidrogen i-a determinat pe Yukawa și Sakata [6] să prevadă posibilitatea următoarei reacții nucleare de captură a unui electron dintr-un atom, de către un nucleu:


proton + electron → neutron + neutrino

Acest fenomen de captură a fost descoperit doi ani mai tîrziu de către Alvarez [7]. Deoarece cîmpul nuclear de tip Fermi, responsabil de captura electronului, se anulează la distanțe foarte mici de nucleu ($10^{-12}$ cm), s-a putut trage concluzia că electronul se apropie foarte mult de nucleu în concordanță cu rezultatele mecanicii ondulatorii. Dacă teoria lui Bohr ar fi fost corectă, captura ar fi fost imposibilă, deoarece raza Bohr $a_0$ fiind de ordinul $0{,}5 \times 10^{-8}$ cm, este de 10 000 de ori mai mare decît domeniul de valori al cîmpului nuclear de tip Fermi. Trebuie arătat, de asemenea, că din motive energetice captura electronului nu are loc în cazul hidrogenului, dar există ca proces cunoscut în cazul izotopului $^7_4$Be care se dezintegrează conform reacției:


$$^7_4\mathrm{Be} \rightarrow {}^7_3\mathrm{Li} + \nu$$

timpul de înjumătățire al acestei specii radioactive fiind de ordinul a 50 de zile.

Folosind funcția (1.41) se poate calcula valoarea medie $\bar{r}$ a distanței electron-nucleu :

$$\bar{r} = n^2 a_0 \left\{ 1 + \frac{1}{2}\left[ 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} \tag{1.44}$$

Se observă că $\bar{r}$ crește rapid cu $n$, dar pentru un anumit strat, descrește cu $l$. Se arată de asemenea că :

$$\overline{\left(\frac{1}{r}\right)} = \frac{1}{a_0\, n^2}$$

De aceea, valoarea medie a energiei potențiale $\bar{V}_n$ a electronului este :

$$\bar{V}_n = \overline{\left(-\frac{e^2}{r}\right)} = -\frac{e^2}{a_0 n^2} = -\frac{4\pi^2 me^4}{n^2 h^2} \tag{1.45}$$

Deci :

$$E_n = \frac{1}{2}\bar{V}_n \tag{1.46}$$

ceea ce arată că *teorema virialului* se aplică în mecanica ondulatorie, energia fiind jumătate din valoarea medie a energiei potențiale. Valoarea medie a energiei cinetice $\bar{T}_n$ este dată de expresia :

$$\bar{T}_n = -E_n \tag{1.47}$$

Pentru a face distincția între legături localizate și legături delocalizate, trebuie discutat gradul de localizare al electronului în atomul de hidrogen. Se poate considera [8] că un șir de funcții normalizate $f_i(M)$ este localizat într-un ansamblu de volum $V_i$ care nu au puncte comune, cu o precizie cel puțin egală cu $\varepsilon$, dacă :

$$\int_{V_i} |f_i|^2 dv \geqslant 1 - \varepsilon \tag{1.48}$$

pentru orice $i$ *). Dacă se consideră două funcții $\Psi_{1,0,0}$ și $\Psi_{2,0,0}$ și $V_1$ reprezintă volumul interior unei sfere de rază 1,67 Å iar $V_2$ este restul de spațiu, este simplu de arătat că :

$$\int_{V_1} |\Psi_{1,0,0}|^2\, dv \geqslant 0{,}92 \tag{1.49}$$

$$\int_{V_2} |\Psi_{2,0,0}|^2\, dv \geqslant 0{,}92 \tag{1.50}$$

*) Într-o formulare matematică mai riguroasă :

$\exists\{V_i\}$, măs $(V_i \cap V_j) \neq k_i\delta_{ij}$, $\forall_i \Rightarrow \langle f_i | f_i \rangle_{V_i} \geqslant 1 - \varepsilon$

Deci, cele două funcţii sînt localizate cu o precizie de 8% în cele două volume $V_1$ şi $V_2$.

*Un studiu general al mulţimii de funcţii $\Psi_{n,l,m}$ arată că funcţiile ce corespund straturilor diferite pot fi precis localizate în volume separate, în timp ce acelea care aparţin electronilor aceluiaşi strat nu pot fi localizate astfel.*

În încheiere, trebuie amintit pe scurt în ce mod densitatea electronică depinde de unghiurile $\theta$ şi $\varphi$. Pentru valori mici ale lui $l$ şi $m$, părţile unghiulare ale funcţiilor $\Psi_{n,l,m}$ sînt date de relaţiile :

Pentru un electron $s$ : $$\Theta_{0,0}\Phi_0 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \qquad (1.51)$$

Pentru un electron $p$ : $$\begin{cases} \Theta_{1,0}\Phi_0 = \dfrac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\cos\theta \\ \Theta_{1,\pm 1}\Phi_{\pm 1} = \dfrac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi} \end{cases} \qquad (1.52)$$

Distribuţia electronică pentru o stare $s$ nu depinde de unghiurile $\theta$ şi $\varphi$ şi prezintă o *simetrie sferică*. Distribuţia electronică pentru o stare $p\sigma$ are un maxim pentru $\theta = 0$ sau $\theta = \pi$, adică în lungul *axei* $z$; apare astfel o *anumită concentrare a densităţii electronice în jurul acestei axe*. Spre deosebire de aceasta, densitatea electronică pentru o stare $p\pi$ este *în special localizată* în vecinătatea planului $x, y$ ($\theta = \pi/2$).

### 1.2.2. Molecula ionică de hidrogen

Cea mai simplă moleculă diatomică, molecula ionică de hidrogen reprezintă o problemă de trei corpuri. Conform aproximaţiei Born-Oppenheimer, se poate însă împărţi calculul funcţiei de undă în două etape. Această aproximaţie, ce va fi analizată în paragraful 2.1.2, se bazează pe valoarea mult mai mare a maselor nucleare faţă de masa electronului. Aceasta face posibil ca în multe cazuri să se poată calcula o funcţie de undă electronică considerînd nucleele fixe şi apoi, în etapa următoare, să se ţină cont de mişcarea nucleelor.

Aplicînd acest procedeu moleculei ionice de hidrogen $H_2^+$, în prima etapă a calculului se înlocuiesc nucleele cu două sarcini electronice $+e$ fixate arbitrar în punctele A şi B. Se notează cu $r_{AB}$, $r_A$, $r_B$ distanţa dintre punctele A şi B, distanţa dintre un punct M şi A, şi respectiv distanţa dintre M şi B. Ecuaţia electronică pentru stările staţionare este :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\Psi_i(M,t) + \left(\frac{e^2}{r_{AB}} - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B}\right)\Psi_i(M,t) = U_i\Psi_i(M,t) \qquad (1.54)$$

Această ecuaţie poate să fie rezolvată pentru orice alegere a punctelor A şi B, obţinîndu-se o mulţime de valori proprii $U_i$ şi o mulţime de funcţii proprii $\Psi_i$. Deci atît $U_i$ cît şi $\Psi_i$ vor depinde de $r_{AB}$. În figura 1.4 se prezintă

variația cîtorva funcții $U_i(r_{AB})$ obținute prin rezolvarea ecuației (1.54) pentru diferite valori ale distanțelor $r_{AB}$ [9]. Se observă că anumite curbe prezintă un minim pentru o anumită valoare $r_{AB}$; aceste curbe corespund

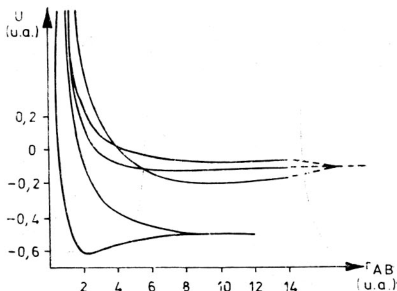



Fig. 1.4. — Variația energiilor $U$ în funcție de distanța interatomică $r_{AB}$. Reprodusă cu permisiunea editurii Gauthier-Villars.

stărilor electronice stabile; astfel, curba corespunzătoare energiei $U_1(r_{AB})$ (funcțiile sînt clasificate în ordinea crescîndă a valorilor proprii pentru o valoare arbitrară a lui $r_{AB}$) prezintă un minim pentru:

$$r_{AB} = 1{,}06 \text{ Å} \ (\simeq 2 \text{ unități atomice})$$

Această distanță se numește distanță de echilibru, $r_e$. *Această valoare coincide exact cu valorile obținute experimental pentru distanța medie între nucleele de hidrogen în starea fundamentală a moleculei de* $H_2^+$. *De aceea, mecanica ondulatorie poate fi folosită pentru determinarea conformației nucleare a unei molecule într-o anumită stare electronică*. În principiu, trebuie doar rezolvată o ecuație de tipul (1.54) și găsite pozițiile nucleelor care minimizează energia $U_i$ corespunzătoare.

Pornind de la distanța de echilibru $r_e$ și separînd nucleele la infinit, molecula va fi disociată pentru a forma sistemul $H + H^+$. Diferența de energie corespunzătoare:

$$D_e = U_i(\infty) - U_i(r_e) \tag{1.55}$$

se numește energie de disociere electronică. Această energie nu este echivalentă cu energia de disociere experimentală, deoarece mișcarea nucleelor nu a fost luată în considerare; totuși, se poate obține $D_e$ din rezultatele experimentale. În cazul stării fundamentale, calculele teoretice reprezentate în figura 1.4 conduc la:

$$D_e = U_i(\infty) - U_i(1{,}06) = 2{,}7773 \text{ eV}^{*)} \tag{1.56}$$

Această valoare concordă foarte bine cu datele experimentale.

Figura 1.4 arată că pentru anumite stări electronice, energia $U_i$ nu prezintă valori minime, curbele de energie fiind repulsive. Stările corespunzătoare sînt nestabile și molecula se disociază spontan.

*) Electronvolți.

Cu ajutorul funcţiilor proprii $\Psi_i$ se poate calcula densitatea electronică $\rho_i(M)$ :

$$\rho_i(M) = |\Psi_i|^2 \tag{1.57}$$

În figura 1.5 se prezintă rezultatele unui astfel de calcul pentru starea fundamentală a moleculei ionice de hidrogen, $H_2^+$, cînd distanţa internucleară coincide cu distanţa de echilibru $r_e$. Curba superioară prezintă

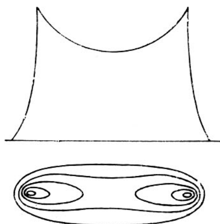


Fig. 1.5. — Densitatea electronică în lungul axei internucleare şi într-un plan ce conţine această axă. Reprodusă cu permisiunea editurii Gauthier-Villars.

valoarea funcţiei în lungul unei linii ce trece prin cele două nuclee. Figura de jos prezintă liniile de contur pentru valorile de 0,9 ; 0.8 ; . . . ; 0,1 ori valoarea maximă. Se poate vedea că (la fel ca în cazul atomului de hidrogen) densitatea electronică prezintă un maxim în dreptul nucleelor. Se poate observa, de asemenea, că electronul rămîne aproape întotdeauna 'între' nuclee într-un spaţiu redus, de forma unei ţigări. *Aceasta reprezintă imaginea simplă a legăturii chimice dată de mecanica ondulatorie.* Electronul este atras de nuclee. Această atracţie compensează forţele repulsive care tind să separe nucleele. Mişcarea rezultantă a electronului este prezentată în figura 1.5 pentru o distanţă între nuclee de 1,06 Å. Mişcarea nucleelor va fi descrisă în continuare.

### 1.2.3. Atomul de heliu

Atomul de heliu poate fi tratat ca o problemă de două corpuri dacă se foloseşte un model în care nucleul este înlocuit printr-o sarcină fixă $+2e$, aproximaţie justificată de valoarea mult mai mare a masei nucleului faţă de masa electronului. Notînd cu $r_a$, $r_b$, $r_{ab}$, distanţa dintre sarcina $2e$ şi un punct $M_a$, distanţa dintre sarcina $2e$ şi un punct $M_b$ şi distanţa dintre cele două puncte $M_a$, $M_b$, ecuaţia lui Schrödinger devine :

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_a\Psi_i(M_a, M_b) - \frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_b\Psi_i(M_a, M_b) + \left(\frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{2e^2}{r_a} - \frac{2e^2}{r_b}\right)\Psi_i(M_a, M_b) = E_i\Psi_i(M_a, M_b) \tag{1.58}$$

în care:

$$\Delta_a = \frac{\partial^2}{\partial x_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_a^2}$$

$$\Delta_b = \frac{\partial^2}{\partial x_b^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_b^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_b^2} \qquad (1.59)$$

şi $x_a$, $y_a$, $z_a$ reprezintă coordonatele punctului $M_a$ iar $x_b$, $y_b$, $z_b$ coordonatele punctului $M_b$.

Probabilitatea de a găsi simultan electronul 1 în volumul $dv_a$ din jurul punctului $M_a$ şi electronul 2 în volumul $dv_b$ din jurul punctului $M_b$, pentru starea staţionară a atomului de heliu descrisă de funcţia de undă:

$$\Psi_{ti}(M_a, M_b, t) = \Psi_i(M_a, M_b)\, e^{-(2\pi i/h) E_i t} \qquad (1.60)$$

este dată de:

$$dp_{12} = |\Psi_i(M_a, M_b)|^2 dv_a dv_b \qquad (1.61)$$

Probabilitatea $dp_{21}$ de a găsi electronul 2 în $dv_a$ şi electronul 1 în $dv_b$ este:

$$dp_{21} = |\Psi_i(M_b, M_a)|^2 dv_a dv_b \qquad (1.62)$$

*În relaţiile de mai sus s-a notat prin convenţie ca prim punct în $\Psi$ cel care caracterizează primul electron şi ca al doilea punct, cel corespunzător poziţiei celui de-al doilea electron.*

Deoarece operatorul lui Hamilton este simetric în raport cu cele două puncte $M_a$ şi $M_b$, funcţia $\Psi$ va fi simetrică sau antisimetrică la o permutare a electronilor între aceste puncte, comportarea depinzînd de valoarea $E_i$ *):

$$\Psi(\overset{1}{M_a}, \overset{2}{M_b}) = \pm \Psi(\overset{1}{M_b}, \overset{2}{M_a}), \qquad (1.63)$$

deci:

$$dp_{12} = dp_{21} \qquad (1.64)$$

în concordanţă cu principiul indiscernabilităţii: *toţi electronii unui sistem joacă acelaşi rol în cadrul sistemului.*

Ca o consecinţă a proprietăţilor de simetrie ale funcţiilor $\Psi_i$, calculînd valoarea medie a distanţei dintre electronul 1 şi nucleu, $\bar{r}_1$:

$$\bar{r}_1 = \int \Psi^*(M_a, M_b) r_a \Psi(M_a, M_b)\, dv_a dv_b \qquad (1.65)$$

şi, respectiv, valoarea medie $\bar{r}_2$ corespunzătoare distanţei dintre electronul 2 şi nucleu:

$$\bar{r}_2 = \int \Psi^*(M_a, M_b) r_b \Psi(M_a, M_b)\, dv_a dv_b \qquad (1.66)$$

*) Se presupune că $\delta E_i$ nu este degenerată din punctul de vedere al funcţiilor spaţiale.

se va obține :

$$\bar{r}_1 = \bar{r}_2 \tag{1.67}$$

Aceasta reprezintă un rezultat general. *Valoarea medie a distanței dintre un electron și nucleul unui atom este aceeași pentru toți electronii din atom avînd în vedere indiscernabilitatea electronilor.*

Din punct de vedere experimental nu este posibilă o distincție între diferiții electroni ai unui atom. *În cadrul vechiului model cuantic al lui Bohr există obiceiul de a distinge între electronii straturilor $K$, $L$,..., ale unui atom cu mai mulți electroni sau între electronii corpurilor atomice, electronii de valență, electronii $\sigma$ și $\pi$ ai unei molecule, dar aceste distincții reprezintă un nonsens în mecanica ondulatorie.* Se va vedea însă că, folosind anumite funcții de undă aproximative este utilă introducerea noțiunii de orbitale $K$, $L$, $\sigma$ sau $\pi$, deși stabilirea unei corespondențe directe între electroni și orbitale poate aduce confuzii grave.

În cazul atomului de heliu a fost posibil calculul unor funcții de undă foarte elaborate. Este de aceea necesar de a înțelege cîte ceva din structura electronică a unei anumite stări a atomului de heliu fără ajutorul orbitalelor, ceea ce se poate face în felul următor. Considerînd prima stare excitată a atomului de heliu, funcția $\Psi_2$ ($M_a$, $M_b$) reprezintă soluția ecuației (1.58) asociată cu această stare; în cadrul modelului Bohr aceasta corespunde stării în care un electron se găsește pe orbita $K$ și celălalt electron pe orbita $L$. Funcția de undă nu permite distincția între electronul $K$ și electronul $L$, dar spațiul atomului poate fi împărțit arbitrar în două regiuni.

Datorită simetriei sferice a stării alese se poate considera că o sferă de rază arbitrară $R$, cu centrul în nucleu, poate reprezenta frontiera dintre cele două regiuni. Imaginînd un experiment care să permită stabilirea numărului de electroni situați în fiecare dintre cele două părți ale spațiului la un anumit moment, sînt posibile trei situații :

a) cei doi electroni sînt ambii situați în interiorul sferei,

b) cei doi electroni sînt situați în afara sferei,

c) un electron este situat în interiorul sferei, iar celălalt în exterior.

Cunoașterea funcției $\Psi_2$ permite calculul probabilității fiecăruia dintre cele trei evenimente. Notînd probabilitatea evenimentului $i$ cu $P_i(R)$ (evident probabilitățile sînt funcție de $R$), pentru fiecare valoare $R$ mulțimea de probabilități $P_1, P_2, P_3$ aduce informații asupra gradului de localizare a electronilor în starea excitată considerată a atomului de heliu. *Teoria informației* [10] dă o măsură cantitativă asupra gradului de informație și introduce funcția *lipsă de informație* $I$, numită și funcția de nedeterminare a priori :

$$I = \sum_i P_i \log_2 P_i^{-1} \tag{1.68}$$

Pentru problema considerată, funcția $I$ va depinde de raza $R$. Pentru a găsi împărțirea spațiului care conduce la maximum de informație trebuie alese valorile lui $R$ care conduc la valori minime pentru funcția $I$. În figura 1.6 este prezentată variația lui $I$ cu $R$ obținută folosind o funcție de undă convenabilă pentru prima stare excitată a atomului de heliu.

Valoarea minimă pentru $I$ corespunde lui $R = 1{,}75\ a_0$, iar valorile pentru $P_i$ sînt :

$$P_1 = 0{,}052, \quad P_2 = 0{,}028, \quad P_3 = 0{,}920$$

Evenimentul al treilea este evident determinant, *existînd o probabilitate mare de a găsi un electron în interiorul sferei și altul în afara ei.*

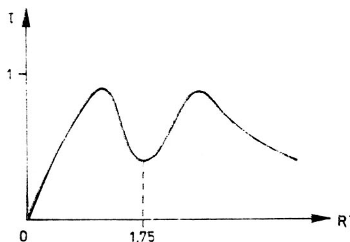



Fig. 1.6. — Dependența funcției lipsă de informație de raza lojei sferice, $R$.

Pentru a stabili o corespondență cu vechiul limbaj cuantic se va putea spune că sfera de rază $R = 1{,}75\ a_0$ corespunde celei mai bune împărțiri a spațiului în *loje* pentru atomul de heliu în prima stare excitată. Volumul din interiorul sferei se va numi loja $K$ iar volumul din afara sferei, loja $L$. În cadrul unui astfel de limbaj se poate spune că *evenimentul determinant* (sau cel mai probabil) asociat cu această stare excitată corespunde unui electron în loja $K$ și unui electron în loja $L$. Acest mod de descriere nu este în contradicție cu principiul indiscernabilității, deoarece nu face o distincție între electroni, ci între regiunile din spațiul în care se poate găsi oricare electron.

Trebuie remarcat că dacă $I$ prezintă un minim, există întotdeauna un eveniment determinant, respectiv, un eveniment cu o probabilitate mult mai mare decît a oricărui alt eveniment. Trebuie adăugat, de asemenea, că împărțirea spațiului corespunzătoare lui $I = 0$ nu prezintă interes, este trivială și nu corespunde unui fapt real (exemplu : figura 1.6). Conceptul de loje a fost introdus de Daudel [11], teoria lojelor a fost dezvoltată de diferiți autori [12], iar legătura între teoria lojelor și teoria informației a fost stabilită de Aslangul [13].

## 1.2.4. Molecula de hidrogen

Ca și în cazul moleculei ionice de hidrogen, se va folosi și aici aproximația Born-Oppenheimer. Ecuația lui Schrödinger pentru electroni va fi :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_a \Psi_i(M_a, M_b) - \frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_b \Psi_i(M_a, M_b) +$$
$$+\left(\frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{e^2}{r_{aA}} - \frac{e^2}{r_{aB}} - \frac{e^2}{r_{bA}} - \frac{e^2}{r_{bB}} + \frac{e^2}{r_{AB}}\right)\Psi_i(M_a, M_b) = U_i \Psi_i(M_a, M_b) \quad (1.69)$$

În ecuaţia (1.69) $M_a$ şi $M_b$ reprezintă două puncte arbitrare din spaţiu, A şi B poziţiile celor două sarcini fixe $+e$ care înlocuiesc nucleele, $r_{ab}$ distanţa dintre $M_a$ şi $M_b$, $r_{AB}$ distanţa dintre A şi B, $r_{aA}$, $r_{aB}$ distanţele dintre $M_a$ şi, respectiv, A şi B, şi $r_{bA}$, $r_{bB}$ distanţele dintre $M_b$, A şi B.

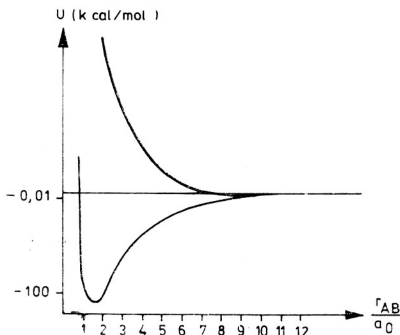



Fig. 1.7. — Dependenţa energiilor $U$ de distanţa internucleară $r_{AB}$. Reprodusă cu permisiunea editurii Gauthier-Villars.

În figura 1.7 se prezintă dependenţa de $r_{AB}$ a celor două valori minime ale lui $U_i$. Se observă că primele două stări electronice ale moleculei de $H_2$ sînt stabile. Curba asociată cu starea fundamentală prezintă un minim pentru [14]:

$$r_{AB} = 0{,}74127 \text{ Å}$$

Valoarea medie experimentală pentru distanţa internucleară în această stare este:

$$r_{AB} = 0{,}74116 \text{ Å}$$

Corespunzător, energia de disociere teoretică este:

$$D_e = 4{,}7467 \text{ eV}$$

iar valoarea experimentală:

$$D_e = 4{,}7466 \pm 0{,}0007 \text{ eV}$$

*Se observă o concordanţă remarcabilă între valorile teoretice şi cele experimentale, ceea ce reflectă justeţea principiilor mecanicii ondulatorii.*

Calculînd densitatea electronică $\rho_1(M)$ se găseşte că diagrama de contur a densităţii de sarcină prezintă acelaşi aspect ca şi pentru molecula ionică dar corespunde unei „ţigări" mai scurte şi mai groase. Curba superioară din figura 1.7 atinge un minim pentru:

$$r_{AB} = 8{,}4 \ a_0 \ (\sim 4 \text{ Å})$$

adică pentru o distanță internucleară mult mai mare, iar energia de disociere corespunzătoare, $D_e$, este foarte mică. Originea diferențelor între $U_1$ și $U_2$ rezidă în comportarea diferită a funcțiilor proprii $\Psi_1(M_a, M_b)$ și $\Psi_2(M_a, M_b)$ la permutarea $M_a$ cu $M_b$. Funcția proprie a stării fundamentale este simetrică în raport cu această permutare, în timp ce funcția proprie asociată cu prima stare electronică excitată este antisimetrică în raport cu aceeași permutare. Astfel :

$$\Psi_2(M_b, M_a) = -\Psi_2(M_a, M_b) \tag{1.70}$$

Dacă se urmărește existența celor doi electroni în această stare în același punct M, trebuie considerată valoarea funcției proprii pentru $M_a = M_b = M$. Dar din ecuația (1.70) se observă că

$$\Psi_2(M, M) = -\Psi_2(M, M) = 0 \tag{1.71}$$

*Astfel, pentru această stare, densitatea de probabilitate pentru găsirea celor doi electroni în același punct este zero.*

De asemenea, se observă că pentru această stare electronii prezintă o tendință puternică de a se îndepărta, ceea ce explică de ce distanța internucleară de echilibru este așa de mare. În starea fundamentală, $\Psi_1(M_a, M_b)$ fiind simetrică, singura cauză de repulsie între electroni este cea de tip coulombian. Această repulsie compensează atracția dintre nuclee și electroni la o distanță internucleară mică. În prima stare excitată, proprietățile de simetrie ale funcției de undă adaugă o altă cauză de repulsie. Compensarea între cele două tipuri de repulsie și atracția dintre electroni și nuclee se atinge numai la distanțe internucleare mai mari.

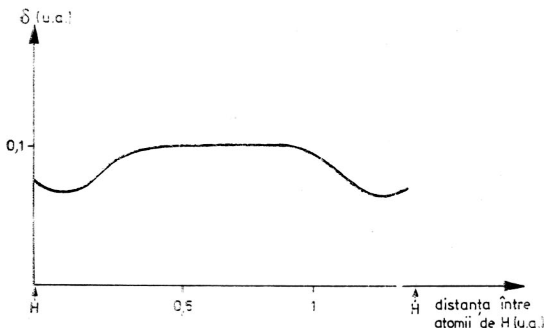
Considerînd din nou starea fundamentală, se constată că la apropierea celor doi atomi de hidrogen de la infinit către distanța de echilibru are loc o importantă modificare a distribuției electronice. Această modificare (variație) poate fi descrisă cantitativ de funcția *diferență pentru densitatea electronică* $\delta(M)$ introdusă de Roux, Besnainou și Daudel [15] :

$$\delta(M) = \rho(M) - \rho^f(M) \tag{1.72}$$

în care $\rho(M)$ reprezintă densitatea electronică calculată în punctul M iar $\rho^f(M)$ reprezintă densitatea care ar exista în acel punct dacă cei doi atomi s-ar apropia fără nici o modificare a densității lor electronice. Astfel, în punctul M în care formarea legăturii chimice conduce la o creștere a densității electronice, funcția $\delta$ este pozitivă. În cazul în care formarea legăturii chimice conduce la o scădere a densității electronice, funcția $\delta$ este negativă. În figura 1.8 se prezintă variația funcției $\delta$ în lungul liniei internucleare pentru molecula de hidrogen [16] în stare fundamentală. Se observă că, în concordanță cu „intuiția chimică", $\delta(M)$ *este pozitivă „între" nuclee.*

*Legătura chimică conduce la o creștere a densității electronice în această regiune.* Mulți autori au folosit această funcție pentru a studia efectul legăturilor chimice asupra densității electronice din molecule. Diferite exemple în această direcție vor fi discutate mai tîrziu [17].

Fig. 1.8. — Funcția diferență de densitate pentru molecula de $H_2$.




### 1.2.5. Structura atomilor polielectronici

Se știe că pentru a explica complexitatea spectrelor atomice și valoarea surprinzătoare a factorului giromagnetic, Uhlenbeck și Goudsmit [18] au introdus conceptul de spin electronic. Ei atribuie electronului un moment unghiular și un moment magnetic datorat mișcării de rotație în jurul axei sale. Deși această imagine este discutabilă, existența momentului unghiular este admisă. În cadrul mecanicii ondulatorii spinul unui electron este reprezentat de patru operatori : $\mathcal{S}^2$, $\mathcal{S}_x$, $\mathcal{S}_y$ și $\mathcal{S}_z$. Operatorul $\mathcal{S}^2$ este asociat cu pătratul valorii spinului, iar $\mathcal{S}_x$, $\mathcal{S}_y$ și $\mathcal{S}_z$ cu proiecțiile pe cele trei axe. Cei patru operatori sînt legați prin ecuația :

$$\mathcal{S}^2 = \mathcal{S}_x^2 + \mathcal{S}_y^2 + \mathcal{S}_z^2 \qquad (1.73)$$

Expresia precisă va fi discutată mai tîrziu. Pentru moment trebuie arătat că $\mathcal{S}^2$ are o singură valoare proprie — $1/2\ (1/2 + 1)\ h^2/4\pi^2$ — și că $\mathcal{S}_x$, $\mathcal{S}_y$, $\mathcal{S}_z$ au două valori proprii :

$$\pm \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$$

Deci, singura valoare posibilă a momentului unghiular este $\sqrt{\frac{3}{4}}\ h/2\pi$ și valoarea uneia din proiecții, în lungul uneia din cele trei axe, este $\pm\ h/4\pi$.

Cel mai simplu procedeu de a considera spinul electronului este următorul. Considerînd un singur electron, funcția de undă care descrie starea electronului care se găsește la momentul $t$ undeva în spațiu și are proiecția de spin pe axa $z$, $+\ h/4\pi$ este

$$\Psi_T(M,\ h/4\pi,\ t)$$

iar densitatea de probabilitate de a găsi electronul în punctul M la momentul $t$ este :

$$\rho(M, h/4\pi, t) = |\Psi_T(M, h/4\pi, t)|^2$$

Dacă se urmărește ca electronul să aibă o valoare negativă a proiecției spinului, funcția de undă va fi :

$$\Psi_T(M, -h/4\pi, t)$$

Dacă se consideră un sistem de doi electroni și se urmărește ca, simultan, electronul 1 să se găsească în punctul $M_a$ și să aibă o valoare pozitivă a proiecției spinului, iar electronul 2 să se găsească în punctul $M_b$ și să aibă o valoare negativă a proiecției spinului, se va scrie funcția :

$$\Psi(\overbrace{M_a, + h/4\pi,}^{1} \overbrace{M_b, - h/4\pi,}^{2} t)$$

Pentru un sistem de $n$ electroni, dacă se urmărește ca electronul 1 să se găsească în $M_a$, cu proiecția spinului $\omega_a$, electronul 2 în $M_b$ cu proiecția $\omega_b$ ș.a.m.d., se va introduce funcția :

$$\Psi(M_a, \omega_a, M_b, \omega_b, \ldots, M_i, \omega_i, \ldots, M_n, \omega_n, t)$$

În mod evident :

$$\omega_i = \pm \frac{h}{4\pi} \tag{1.74}$$

În cazul sistemului de doi electroni, densitatea de probabilitate de a găsi simultan electronul 1 în punctul $M_a$ cu proiecția de spin $\omega_a$ și electronul 2 în punctul $M_b$ cu proiecția de spin $\omega_b$ va fi :

$$\rho_{ab} = |\Psi(\overbrace{M_a, \omega_a,}^{1} \overbrace{M_b, \omega_b,}^{2} t)|^2 \tag{1.75}$$

Densitatea de probabilitate de a găsi electronul 2 în punctul $M_a$ cu proiecția de spin $\omega_a$ și electronul 1 în punctul $M_b$ cu proiecția de spin $\omega_b$ va fi :

$$\rho_{ba} = \Psi |(\overbrace{M_b, \omega_b,}^{1} \overbrace{M_a, \omega_a,}^{2} t)|^2 \tag{1.76}$$

Conform principiului indiscernabilității :

$$\rho_{ba} = \rho_{ab} \tag{1.77}$$

Dacă (pentru simplificarea discuției) se presupune că funcțiile de undă sînt reale, cu excepția factorului exponențial ce depinde de timp și pentru care pătratul modulului este egal cu unitatea se va obține :

$$\Psi(M_b, \omega_b, M_a, \omega_a, t) = \pm \Psi(M_a, \omega_a, M_b, \omega_b, t) \tag{1.78}$$

Această relație introduce un nou principiu — binecunoscutul *principiu Pauli*. Acest principiu arată că, luînd în considerare natura electronilor, semnul *minus* este singurul acceptabil în ecuația (1.78). *Într-o formă mai generală, acest principiu arată că funcția de undă asociată unui sistem de electroni este antisimetrică în raport cu permutarea a două grupuri de coordonate spațiale și de spin* :

$$P\Psi(\mathrm{M}_a, \omega_a, \ldots, \mathrm{M}_i, \omega_i, \mathrm{M}_j, \omega_j, \ldots, \mathrm{M}_n, \omega_n, t) = \mathrm{M}_i,\omega_i,\mathrm{M}_j,\omega_j, \rightarrow \mathrm{M}_j, \omega_i,\mathrm{M}_i, \omega_i$$

$$\Psi(\mathrm{M}_a, \omega_a, \ldots, \mathrm{M}_j, \omega_j, \mathrm{M}_i, \omega_i, \ldots, \mathrm{M}_n, \omega_n, t) =$$

$$= -\Psi(\mathrm{M}_a, \omega_a, \ldots, \mathrm{M}_i, \omega_i, \mathrm{M}_j, \omega_j, \ldots, \mathrm{M}_n, \omega_n, t) \qquad (1.79)$$

Considerînd că :

$$\mathrm{M}_i = \mathrm{M}_j = \mathrm{M} \text{ și } \omega_i = \omega_j = \omega \qquad (1.80)$$

ecuația (1.79) devine :

$$\Psi(\mathrm{M}_a, \omega_a, \ldots, \mathrm{M}, \omega, \mathrm{M}, \omega, \ldots, \mathrm{M}_n, \omega_n, t) =$$

$$= -\Psi(\mathrm{M}_a, \omega_a, \ldots, \mathrm{M}, \omega, \mathrm{M}, \omega, \ldots, \mathrm{M}_n, \omega_n, t) \qquad (1.81)$$

Deoarece numai zero este egal cu opusul lui, se ajunge la concluzia :

$$\Psi(\mathrm{M}_a, \omega_a, \ldots, \mathrm{M}, \omega, \mathrm{M}, \omega, \ldots, \mathrm{M}_n, \omega_n, t) = 0 \qquad (1.82)$$

*Densitatea de probabilitate de a găsi doi electroni în același punct* M *și cu aceeași valoare a proiecției spinului este zero. Deoarece* $\Psi$ *este o funcție continuă, se poate afirma că doi electroni cu proiecții identice ale spinului nu pot ocupa aceeași regiune a spațiului.*

Pentru simplificare, se va considera că un electron are un spin pozitiv sau negativ după cum valoarea componentei momentului de spin pe axa $z$ este pozitivă sau negativă. Doi electroni se consideră cu același spin dacă valorile componentelor momentului de spin pe axa $z$ sînt identice, și se consideră cu spin opus dacă valorile componentelor momentului de spin pe axa $z$ sînt opuse.

Conceptul de loje folosit deja pentru rezolvarea problemei atomului de heliu poate fi folosit și pentru atomi mai complecși, apărînd însă caracteristici noi. Astfel, considerînd întîi atomul de litiu, prezența celor trei electroni determină două posibilități de împărțire a spațiului în loje, și anume în două loje, sau în trei loje. Deoarece nu există nici un motiv a priori de a prefera una din metode, se vor încerca ambele. Astfel, se va încerca întîi cea mai bună împărțire a spațiului în două loje prin minimizarea funcției $I$, iar apoi se va căuta împărțirea optimă în trei loje. În final se va alege împărțirea netrivială ($I \neq 0$) care corespunde celui mai mic minim al lui $I$.

În cazul unui atom mai complex, procedeul devine greu de aplicat și, ca întotdeauna în mecanica ondulatorie, problema nu se poate rezolva riguros ; deci trebuie recurs la soluții aproximative. Astfel, nu se pot obține cele mai bune partiții ale spațiului în loje, ci numai partiții *bune*. Conside-

rînd, de exemplu, ionul de fluor F în stare fundamentală, se poate obține o partiție bună împărțind spațiul în două părți : o regiune în interiorul unei sfere centrate pe nucleu, de rază $r = 0{,}35\ a_0$, și o regiune în afara acestei sfere. Evenimentul determinant este reprezentat în figura 1.9; se găsește o probabilitate de 81% de a găsi doi electroni cu spin opus în interiorul sferei, ceilalți fiind în afara sferei.

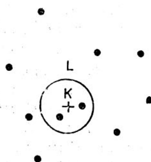



Fig. 1.9. — Evenimentul electronic determinant pentru ionul $F^-$.

Se poate astfel spune că sfera corespunde unei loje *K*, iar restul spațiului aparține unei loje *L*.

În general, o bună împărțire în loje a spațiului asociat unui atom în stare fundamentală se obține decupînd spațiul în zone sferice concentrice, centrate pe nucleu. În tabelul 1.2 sînt trecute cîteva valori ale razelor sferelor corespunzătoare diferitelor frontiere între loje, calculate folosind funcții de undă Hartree-Fock [19]. Ele corespund aproximativ densității de probabilitate minime de a găsi un electron la o anumită distanță de nucleu. Împărțind volumul unei loje la numărul de electroni găsiți în ea în timpul evenimentului determinant se poate obține o valoare aproximativă a volumului mediu $v$ pe care tinde să-l ocupe un electron ce pătrunde într-o loje. De asemenea, se poate calcula și valoarea medie a potențialului electric $p$ care acționează asupra unui electron într-o loje. Astfel [20]:

$$p^{3/2}v = \text{constant} \tag{1.83}$$

Pentru toți atomii și toate lojele. Se observă astfel o lege de *tip Boyle-Mariotte între „presiunea electrică" și „spațiul vital" al unui electron.*

*Tabelul 1.2*

**Dimensiunile lojelor în diferiți atomi (unități atomice)**

| Loje | Be | $F^-$ | $Al^{2+}$ | $Ca^{2+}$ | $Rb^+$ |
|---|---|---|---|---|---|
| *K* | 1,12 | 0,35 | 0,22 | 0,13 | 0,06 |
| *L* | | | | 0,64 | 0,26 |
| *M* | | | | | 1,15 |

Pentru a completa imaginea geometrică a atomilor se introduce un alt concept, și anume acela de *cea mai probabilă configurație electronică* Să considerăm, de exemplu, atomul de heliu caracterizat de funcția de undă

$\Psi_T(M_a, \omega_a, M_b, \omega_b, t)$; în cazul unei stări staționare pătratul modulului acestei funcții nu depinde de timp și poate fi reprezentat printr-o hipersuprafață într-un spațiu heptadimensional. În general, această suprafață prezintă diferite minime și maxime, existînd un maxim mai înalt decît celelalte. Mulțimea celor două puncte $M_a$ și $M_b$ care corespunde acestui maxim reprezintă cea mai probabilă configurație electronică a atomului. Într-adevăr, din toate perechile posibile de cîte două puncte, setul considerat este acela pentru care se obține *densitatea maximă de probabilitate de a găsi simultan un electron în* $M_a$ *cu componenta spinului în lungul axei z,* $\omega_a$ *și celălalt în* $M_b$*, cu componenta de spin în lungul aceleiași axe,* $\omega_b$.

O astfel de exprimare poate fi ușor confuză deoarece cuvîntul configurație este folosit într-un sens complet diferit. De aceea este mai bine de a vorbi despre *cel mai probabil set al pozițiilor electronilor*. În figura 1.10 sînt prezentate cîteva rezultate obținute din calculele efectuate asupra diferitelor stări ale unor atomi mici [21]. Se observă că pentru toate cazurile considerate, configurația electronică cea mai probabilă corespunde

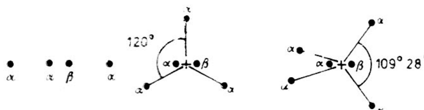



Fig. 1.10 — Configurația cea mai probabilă pentru atomi mici. Reprodusă cu permisiunea editurii Gauthier-Villars.

unei perechi de electroni cu spin opus lîngă nucleu, deci în interiorul lojei *K*. Pe figură, frontiera acestei loje este reprezentată printr-un cerc. Ceilalți electroni se găsesc în loja *L*. *În stările considerate, acești electroni au același spin și formează cu nucleul unghiuri cu valori maxime posibile* (180° pentru doi electroni, 120° pentru trei electroni, 109°28′ pentru patru electroni). Aceasta arată că „repulsia Pauli" între electronii cu același spin este semnificativă. În fapt, această *repulsie este cauza principală a unghiurilor dintre legături*.

### 1.2.6. Conceptul de legătură chimică; legături localizate și delocalizate

Descoperirea electronului a determinat multe încercări pentru elaborarea unei teorii electronice a legăturii chimice. Dintr-un anumit punct de vedere, vestitul articol al lui Lewis [22] rămîne baza teoriilor moderne asupra legăturilor chimice. Totuși, introduse în cadrul mecanicii ondulatorii, ideile lui Lewis au suferit o transformare severă. Din nou, principiul indiscernabilității electronilor și proprietățile de simetrie ale funcțiilor de undă ce rezultă din acest principiu sînt factorii determinanți ai evoluției acestor idei, evoluție care în fapt poate fi considerată o revoluție. În teoria sa, Lewis asociază anumiți electroni cu diferite legături, localizînd electronii

în lungul legăturii. În fapt, din punctul de vedere al mecanicii ondulatorii, toți electronii unei molecule participă la interacția dintre oricare pereche de nuclee.

A priori, nu este posibil de a distinge din punct de vedere electronic atomii legați, de atomii nelegați. Mai mult, toți electronii contribuie în mod egal la „energia de legătură" între oricare două nuclee. În final, se constată existența unei discrepanțe adînci între vechea teorie electronică asupra legăturii chimice și cea nouă, bazată pe mecanica ondulatorie. Apare dificilă stabilirea unei corelații riguroase între intuiția chimică, bazată pe o cantitate considerabilă de observații empirice care conduceau la o imagine parțial localizată a legăturii chimice, și mecanica ondulatorie, care, la prima vedere, dădea o descriere confuză a acesteia. Conceptul de orbital s-a dovedit prima încercare de a stabili o astfel de punte între cele două teorii. Cu toate acestea, deoarece calculatoarele electronice fac posibil, astăzi, calculul unor funcții de undă din ce în ce mai elaborate, care nu mai pot fi exprimate simplu în termeni de orbitale, este preferabilă folosirea conceptului mai general de loje.

Să considerăm pentru o astfel de analiză, cazul unei molecule diatomice simple, molecula de litiu, $Li_2$. O descriere bună în termeni de loje se obține prin împărțirea spațiului în trei părți cu ajutorul a două sfere de rază egală, $R$, centrate pe fiecare din cele două nuclee [23]. Valoarea lui $R$ corespunzătoare minimului funcției $I$ este

$$R = 1{,}53\ a_0$$

Figura 1.11 prezintă evenimentul determinant, ce corespunde localizării unei perechi de electroni cu spin opus în fiecare din cele două loje sferice, perechea rămasă găsindu-se în afara acestor sfere. Probabilitatea acestui eveniment este foarte mare (0,95). Deoarece cele două loje sferice au raze aproximativ egale cu raza lojei $K$ în atomul de litiu liber, ele vor fi numite *lojele corpurilor atomice*. Partea din spațiu din afara celor două sfere se va numi *loja legăturii*. Folosind această terminologie se poate spune că există o probabilitate mare de a găsi doi electroni cu spin opus în loja de legătură. *Aceasta reprezintă varianta modernă a ideii lui Lewis.*

Același fel de analiză poate fi folosit și pentru molecule mai mari, fiind însă necesară introducerea anumitor concepte topologice. Deoarece nu se poate face a priori o distincție între atomii legați și nelegați, este necesar un alt criteriu de definire a *apropierii* între doi atomi; astfel exprimat, cînd putem spune că doi atomi (sau, mai precis, două nuclee)

Fig. 1.11 — Evenimentul electronic determinant pentru molecula de litiu.

sînt *adiacenți* într-o moleculă dată? Un procedeu simplu se bazează pe distanțele internucleare de echilibru, care pot fi determinate prin diferite tehnici, ca de pildă metodele spectroscopice, difracția de electroni și raze X.

Considerînd, de exemplu, în cadrul familiei largi de molecule conținînd nuclee de carbon, toate distanțele internucleare CC posibile în acea mulțime de molecule, se poate construi o histogramă reprezentînd numărul de distanțe CC găsite pentru diferite intervale ale distanței CC. Figura 1.12 prezintă rezultatul unui astfel de studiu bazat pe aproximativ 100 de distanțe internucleare CC [24]. Se observă existența unei prime regiuni de

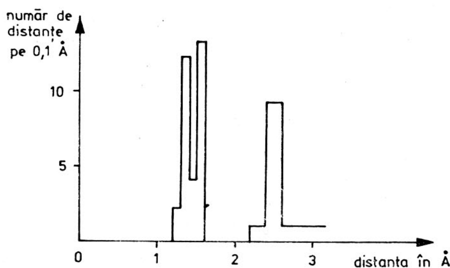



Fig. 1.12. — Variația probabilității de a găsi o legătură CC cu lungimea legăturii.

distanțe posibile, între 1,2 și 1,5 Å, ca și o regiune interzisă (de la 1,6 la 2,2 Å). La valori mai mari de 2,2 Å toate distanțele devin posibile.

Cel mai important fapt rezidă în existența unui interval izolat al distanțelor posibile, centrat pe 1,4 Å și cu o lărgime de 0,2 Å. *Două nuclee de carbon se consideră vecine dacă sînt separate printr-o distanță cuprinsă în acest interval.* Acest procedeu poate fi extins și la alte tipuri de nuclee și de aceea se poate defini *vecinătatea* unui anumit nucleu într-o moleculă, numai pe baza datelor experimentale.

Dacă se face o astfel de analiză moleculei de metan, se observă că nucleul de carbon are patru nuclee de hidrogen vecine, dar că două nuclee de hidrogen nu pot fi considerate vecine. Acest rezultat concordă cu formularea clasică în care există cîte o legătură între nucleul de carbon și fiecare nucleu de hidrogen, dar nu există legături între nucleele de hidrogen.

Analiza localizării electronilor în loje a fost făcută pentru molecula de metan de Sanchez și Ludeña [25] folosind funcțiile de undă electronice calculate de Moccia [26] și de Bader și Preston [27]. O bună împărțire a spațiului în loje se obține considerînd o loje sferică în jurul nucleului atomului de carbon și patru loje echivalente „cuadranți" (fig. 1.13) legate prin triunghiuri sferice de suprafața lojei sferice. Loja sferică are o rază de 0,56 $a_0$. Fiecare loje cuadrant conține un nucleu de hidrogen. Evenimentul determinant corespunde prezenței a doi electroni cu spin opus în fiecare loje. Astfel, loja sferică se definește ca loja corpului atomic al carbonului sau, mai precis, loja *K*. Probabilitatea de a găsi doi electroni cu spin opus în această loje este de 89%. Fiecare loje cuadrant reprezintă o loje de legătură, sau mai precis o *loje bielectronică localizată*, deoarece este localizată între corpul atomic al carbonului și nucleul de hidrogen vecin.

Astfel, fiecare loje de legătură corespunde unei legături chimice simple în accepția clasică — o legătură bielectronică localizată.

Numărul de electroni, $N$, care se găsește în timpul evenimentului determinant în lojele de legătură reprezintă numărul *electronilor de legătură*. Atît numărul de electroni ce se găsesc în lojele corpurilor atomice cît și numărul electronilor de legătură sînt simplu de prevăzut. Fie, de exemplu, propanul. Este evident că o bună împărțire în loje va consta din cîte o loje $K$ în jurul fiecărui nucleu de carbon, în fiecare din acestea găsindu-se în cadrul evenimentului determinant cîte doi electroni. Deoarece propanul conține 26 de electroni, numărul electronilor de legătură va fi :

$$N = 26 - 3 \times 2 = 20.$$

Dacă numărul electronilor de legătură este dublu față de numărul de perechi de nuclee vecine, $P$, o bună împărțire în loje conduce, în general, la existența unei loje bielectronice între fiecare pereche de nuclee vecine. Aceasta corespunde moleculelor saturate, în cazul propanului $P = 10$. În figura 1.14 se prezintă împărțirea în loje și evenimentul determinant corespunzător pentru această moleculă.

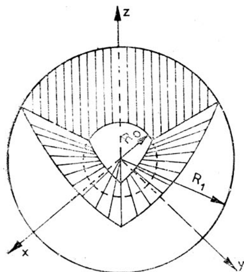



Fig. 1.13. — Reprezentare schematică a lojelor cuadrant. (Reprodusă după Sanchez și Ludeña [25].

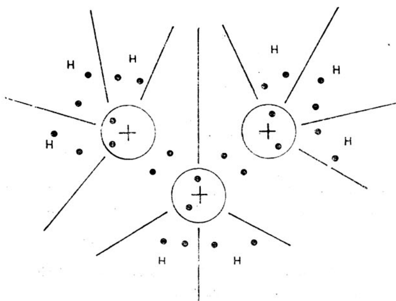



Fig. 1.14. — Evenimentul electronic determinant pentru molecula de propan.

În anumite cazuri, nu este posibilă determinarea unei regiuni localizate numai între două nuclee, în care să existe o probabilitate mare de a găsi un anumit număr de electroni cu o organizare precisă a spinului.

Aceasta apare cînd :

$$N < 2P \text{ sau } N > 2P.$$

Fie, de exemplu, diboranul $B_2H_6$. Această moleculă conține 16 electroni. O bună împărțire în loje va conține două loje corespunzătoare corpurilor atomice pentru atomii de bor, fiecare avînd doi electroni în timpul evenimentului determinant. De aceea :

$$N = 16 - 2 \times 2 = 12$$

Configurația geometrică a nucleelor acestei molecule este dată în figura 1.15. Săgețile duble reprezintă cele 8 perechi de nuclee vecine. Astfel :

$$N < 2P$$

Nu este deci posibil a asocia o legătură bielectronică localizată cu fiecare pereche de nuclee vecine. Din punct de vedere experimental, cele 4 legături BH exterioare se comportă ca niște legături bielectronice localizate, ceea ce sugerează o împărțire în loje ca aceea din figura 1.16 a ; pe lîngă

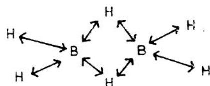
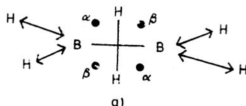



Fig. 1.15. — Geometria moleculei de diboran.



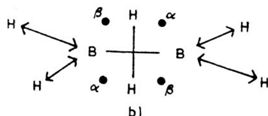




Fig. 1.16. — Două tipuri importante de evenimente electronice pentru molecula de diboran.

acest eveniment este posibil și cel reprezentat în figura 1.16 b, care are aceeași probabilitate $p$. De aceea :

$$2p \leqslant 1.$$

Există, deci, două evenimente determinante (e.d.) în funcția $I$ care va conține doi termeni :

$$I_{e.d} = p \log_2 \frac{1}{p} + p \log_2 \frac{1}{p}$$

Dacă $p \approx 0{,}5$, contribuția funcției $I_{e.d.}$ este aproximativ unitatea. Dacă se consideră împărțirea în loje din figura 1.17 se observă că probabilitatea evenimentului determinant va fi cel puțin egală cu $2p$, deci aproximativ egală cu unitatea. De aceea, contribuția lui la funcția $I$ se anulează. Se poate conchide că *lipsa de informație* asociată cu evenimentul din figura 1.17 va fi probabil mai mică decît cea corespunzătoare figurii 1.16. De

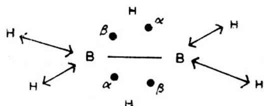



Fig. 1.17 — Evenimentul electronic determinant pentru molecula de diboran.

aceea, figura 1.17 corespunde probabil unei împărțiri mai bune a spațiului în loje, constînd din loje bielectronice extinse pe trei corpuri atomice (sau nuclee). Astfel de loje se numesc *delocalizate* și ele reprezintă prin definiție *legături delocalizate*, mai precis legături bielectronice pe trei corpuri atomice B—H—B.

Figura 1.18 prezintă o împărțire tipică a spațiului unei molecule în loje și evenimentul determinant corespunzător; această împărțire conține patru *loje corespunzătoare corpurilor atomice* A, B, C și D, *o loje bielectronică localizată AB*, *o loje delocalizată* peste B, C și D care conține patru electroni și o loje adiacentă unui singur corp atomic (corpul atomic A) în care există o probabilitate mare de a găsi doi electroni cu spini opuși. Această ultimă loje se numește *loja perechii neparticipante*.

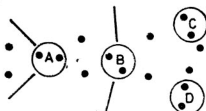



Fig. 1.18. — O partiție tipică în loje pentru o moleculă ABCD.

Se poate anticipa (și va fi demonstrat în continuare) că, ori de cîte ori este posibilă o bună împărțire a spațiului în loje pentru o moleculă, orice proprietate A asociată cu această moleculă poate fi exprimată sub forma:

$$A = \sum_i A_i + \sum_{i<j} A_{ij} \tag{1.84}$$

în care $A_i$ reprezintă contribuția lojei $i$ la proprietatea moleculară iar $A_{ij}$ contribuția asociată cu termenii de interacție datorați lojelor $i$ și $j$. De fapt, dacă operatorul asociat cu cantitatea $A$ este monoelectronic, nu există termeni de interacție și:

$$A = \sum_i A_i \tag{1.85}$$

Ecuația (1.85) reprezintă o bază de înțelegere a originii regulilor empirice de aditivitate și ajută la interpretarea proprietăților de aditivitate ale efectului Faraday [28]. În cazul mărimilor asociate cu operatori bielectronici, termenii de interacție nu se mai anulează. Ei conduc, de exemplu, la energiile de izomerizare [29].

Revenind la molecula de metan, numărul de electroni de legătură este $N = 8$; în evenimentul determinant există 8 electroni (patru electroni cu spin pozitiv și patru electroni cu spin negativ) în jurul lojei corespunzătoare corpului atomic al atomului de carbon. Știind că electronii ce au același spin tind să facă între ei cel mai mare unghi (nucleul fiind vîrful unghiului), se poate anticipa că cei patru electroni cu spin pozitiv vor tinde să formeze unghiuri tetraedrice. Această comportare este adevă-

rată și pentru cei patru electroni cu spin negativ. Deoarece există deseori un electron cu spin pozitiv (și unul cu spin negativ, în vecinătatea fiecărei axe C—H, este de așteptat ca unghiurile dintre axele C—H să fie, de asemenea, de 109°28′. Aceasta explică de ce metanul este o moleculă tetraedrică.

Molecula de $NH_3$ conține, de asemenea, 10 electroni. În cadrul evenimentului determinant (fig. 1.19), doi se vor găsi în loja *K* a azotului și ceilalți 8 în afara ei (cîte patru electroni de fiecare spin). Ca și în cazul metanului, unghiurile dintre electronii cu același spin vor tinde aproximativ către valoarea de 109°. De aceea, unghiul HNH va avea aproximativ aceeași valoare. În acest caz, apare și o loje a perechii neparticipante,

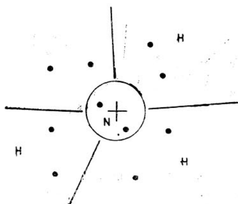



Fig. 1.19. — Evenimentul electronic pentru molecula $NH_3$.

capabilă de fixarea unui proton și formarea ionului $NH_4^+$. În cazul moleculei de apă situația este similară, dar apar două loje ale perechilor neparticipante. Într-o moleculă ca $B(CH_3)_3$ se observă că, în cazul evenimentului determinant, există șase electroni în vecinătatea corpului atomic al borului (trei electroni cu spin pozitiv și trei electroni cu spin negativ). De aceea, în această moleculă nucleul de bor și cele trei nuclee de carbon sînt coplanare și formează unghiuri de 120°. În același mod pot fi discutate și multe alte exemple de geometrie moleculară [30].

În final, reiese că, dacă se împarte spațiul unei molecule în regiuni care să corespundă informației maxime asupra localizabilității electronilor, apar în vecinătatea nucleelor volume cvasisferice (lojele corpurilor atomice), între care se găsesc alte volume, ce corespund noțiunii clasice de legătură. Pentru fiecare eveniment determinant există în fiecare loje de legătură un număr de electroni ce corespunde numărului de electroni asociați în general cu legătura. *Privit prin prisma principiilor mecanicii ondulatorii, conceptul empiric de legătură devine un volum al spațiului molecular dispus în jurul unor copuri atomice, în care există o mare probabilitate de a găsi un anumit număr de electroni, cu o anumită organizare a spinilor.*

Mai mult, ca o consecință a principiului lui Pauli (respectiv a caracterului antisimetric al funcției de undă), apare o repulsie puternică între electronii ce au aceeași proiecție de spin. Acest efect joacă un rol esențial în determinarea unghiurilor dintre legături.

# Bibliografie


1. P. W. Bridgman, *The Logic of Modern Physics,* Macmillan, 1928.
2. L. de Broglie, *Ann. Phys.*, **3**, 22, (1925).
3. E. Schrödinger, *Ann. der Physik,* **79**, 361 (1926).
4. J. L. Destouches, *J. de Phys.*, **5**, 320 (1934) ; L. de Broglie, J. L. Destouches, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **201**, 369 (1935).
5. L. Pauling, E. B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, 1935.
6. H. Yukawa, S. Sakata, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan,* **17**, 467 (1935).
7. L. W. Alvarez, *Phys.*, Rev., **52**, 134 (1937).
8. R. Daudel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **237**, 601 (1953) ; *The Fundamentals of Theoretical Chemistry,* Pergamon, 1968, p. 30.
9. E. Teller, *Z. f. Phys.*, **61**, 458 (1930) ; E. A. Hylleraas, *Z. f. Phys.*, **71**, 739 (1931) ; G. Jaffe, *Z. f. Phys.*, **87**, 535 (1934) ; S. K. Chakravarty, *Phil. Mag.*, **28**, 423 (1939) ; D. R. Bates, K. Ledsham, A. L. Stewart, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A 246**, 215 (1953).
10. L. Brillouin, *La Science et la Théorie de l'Information,* Masson, 1959 ; N. Wiener, *Cybernetics; A Control and Communication in the Animal and the Machine,* Hermann, 1948.
11. R. Daudel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **237**, 601 (1953) ; *Les Fondements de la Chimie Théorique* Gauthier-Villars, 1956 (English ed., *The Fundamentals of Theoretical Chemistry,* Pergamon, 1968).
12. S. Odiot, *Cah. Phys.*, **81**, 1 (1957), **84**, 23 (1957) ; E. V. Ludeña, V. Amzel, *J. Chem. Phys.*, **52**, 5923 (1970) ; E. V. Ludeña, *Int. J. Quantum Chemistry*, **5**, 395 (1971) ; G. Sperber, *Int. J. Quantum Chemistry*, **5**, 189 (1971).
13. C. Aslangul, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **B 272**, 1 (1971). For a general review see C. Aslangul, R. Constanciel, R. Daudel, P. Kottis, *Advances in Quantum Chemistry,* **4**, 93 (9172).
14. W. Kolos, C. C. J. Roothaan, *Rev. Modern Phys.*, **52**, 219 (1960).
15. M. Roux, S. Besnainou, R. Daudel, *J. Chim. Phys.*, **53**, 218 (1956).
16. S. Bratos, R. Daudel, M. Roux, M. Allavena, *Rev. Modern Phys.*, **32**, 412 (1960).
17. R. F. W. Bader, W. H. Henneker, P. E. Cade, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3341 (1967) ; A. Pullman, *Aspects de la Chimie Quantique Contemporaine*, CNRS, 1971, p. 254.
18. G. E. Uhlenbeck, S. Goudsmit, *Naturwiss*, **13**, 953 (1925), *Nature*, **117**, 264 (1926).
19. S. Odiot, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **237**, 1399 (1953).
20. S. Odiot, R. Daudel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **238**, 1384 (1954).
21. J. W. Linnett, J. Pople, *Trans. Far. Soc.*, **47**, 1033 (1951).
22. G. N. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **38**, 762 (1916).
23. H. Brion, R. Daudel, S. Odiot, *J. Chim. Phys.*, **51**, 553 (1954).
24. R. Daudel, *Electronic Structure of Molecules*, Pergamon, 1966, p. 60.
25. M. Sanchez, E. V. Ludeña, *Int. J. Quantum Chem.*, **6**, 1113 (1972).
26. R. Moccia, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2164 (1964).
27. R. F. W. Bader, H. J. T. Preston, *Theoret. Chim. Acta*, **17**, 584 (1970).
28. R. Daudel, F. Gallais, P. Smet, *Int. J. Quantum Chemistry*, **1**, 873 (1967).
29. R. Daudel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **270**, 929 (1970).
30. R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, 1972.

# 2

# Calculul funcțiilor de undă

## 2.1. Metode ce nu presupun localizarea electronilor

### 2.1.1. Modelul electronului independent pentru atomi; orbitale atomice

Din punct de vedere practic, rezolvarea ecuației lui Schrödinger reprezintă o problemă dificilă. Soluții exacte nu s-au putut obține nici în cazul atomului de heliu, pentru care însă s-au obținut dovezi asupra existenței unor astfel de soluții [1]. De aceea, întreaga fizică teoretică, atomică și moleculară este construită pe funcții de undă aproximative. Baza procedeului cel mai larg folosit pentru calculul funcțiilor de undă îl constituie modelul electronului independent.

Acest model va fi prezentat pentru atomi. Să revenim asupra atomului de heliu reprezentat de doi electroni ce se mișcă în cîmpul unei sarcini electrice fixe $+2e$ (paragraful 1.2.3). Ecuația lui Schrödinger se scrie :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_a\Psi_i(M_a, M_b) - \frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_b\Psi_i(M_a, M_b) +$$

$$+\left(\frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{2e^2}{r_a} - \frac{2e^2}{r_b}\right)\Psi_i(M_a, M_b) = E_i\Psi_i(M_a, M_b). \tag{2.1}$$

Dacă se notează cu $T$ operatorii de energie cinetică și cu $F$ operatorii de energie potențială, ecuația (2.1) devine :

$$H\Psi_i(M_a, M_b) = (T_a + T_b + F_{ab} + F_a + F_b)\Psi_i(M_a, M_b) =$$

$$= E_i\Psi_i(M_a, M_b). \tag{2.2}$$

Deoarece nu se pot obține soluții riguroase ale acestei ecuații, trebuie considerată o ecuație mai simplă pentru care se pot obține soluții exacte. Modelul electronului independent neglijează interacția coulombiană între electroni. În cadrul acestui model, hamiltonianul $H^0$ se reduce la :

$$H^0 = H - \frac{e^2}{r_{ab}} = H - F_{ab} = T_a + F_a + T_b + F_b \tag{2.3}$$

şi ecuaţia Schrödinger devine :

$$H^0\Phi_i(M_a, M_b) = (T_a + F_a + T_b + F_b)\Phi_i(M_a, M_b) =$$

$$= E_i^0\Phi_i(M_a, M_b) \qquad (2.4)$$

Soluţia exactă a ecuaţiei (2.4) se obţine uşor. Să considerăm ecuaţia :

$$(T + F)\,\varphi_k(M) = \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta - \frac{2e^2}{r_M}\right)\varphi_k(M) = \varepsilon_k\varphi_k(M) \qquad (2.5)$$

Cu excepţia unui factor 2 în expresia operatorului de energie potenţială, ecuaţia (2.5) este ecuaţia pentru atomul de hidrogen şi a fost rezolvată exact [2]. Soluţiile acestei ecuaţii sînt binecunoscutele *funcţii hidrogenoide.*

Considerînd un produs de forma :

$$Y(M_a, M_b) = \varphi_k(M_a)\,\varphi_{k'}(M_b) \qquad (2.6)$$

se observă uşor că :

$$H^0Y = (T_a + F_a + T_b + F_b)\,\varphi_k(M_a)\,\varphi_{k'}(M_b) =$$

$$= \varphi_{k'}(M_b)(T_a + F_a)\,\varphi_k(M_a) + \varphi_k(M_a)(T_b + F_b)\,\varphi_{k'}(M_b) \qquad (2.7)$$

Ţinînd seamă de ecuaţia (2.5) se poate uşor observa că :

$$H^0Y = \varphi_{k'}(M_b)\varepsilon_k\varphi_k(M_a) + \varphi_k(M_a)\varepsilon_{k'}\varphi_{k'}(M_b) = (\varepsilon_k + \varepsilon_{k'})\,Y \qquad (2.8)$$

Reiese că Y este o funcţie proprie a hamiltonianului $H^0$, deci reprezintă o soluţie riguroasă pentru atomul de heliu în cadrul modelului electronului independent. Din această cauză, funcţiile $\varphi_k$ se numesc orbitale atomice. Se poate vedea că produsul a două astfel de orbitale reprezintă o funcţie proprie a operatorului $H^0$ care corespunde unei valori proprii egale cu suma energiilor $\varepsilon_k$ asociate cu orbitalele atomice considerate :

$$E^0 = \varepsilon_k + \varepsilon_{k'} \qquad (2.9)$$

Acest rezultat poate fi generalizat pentru orice atom. *Un produs de nu orbitale atomice reprezintă o soluţie exactă pentru un atom cu n electroni în cadrul modelului electronului independent. Valoarea proprie corespunzătoare este suma energiilor asociate cu fiecare orbital.*

În cazul folosirii unui produs de orbitale atomice ca funcţie de undă pentru starea unui atom, electronii sînt într-adevăr independenţi. Să reamintim că două evenimente sînt considerate independente dacă probabilitatea $p_{12}$ ca cele două evenimente să apară simultan este egală cu produsul probabilităţilor $p_1$ şi $p_2$ ca fiecare eveniment să apară izolat :

$$p_{12} = p_1 p_2 \qquad (2.10)$$

Presupunînd că :

$$\Phi = \varphi_1(M_a)\varphi_2(M_b) \tag{2.11}$$

se poate calcula probabilitatea $p_{12}$ de a găsi simultan electronul 1 în $dv_a$ și electronul 2 în $dv_b$ :

$$p_{12} = |\Upsilon|^2 \, dv_a \, dv_b = |\varphi_1(M_a)|^2 \, dv_a \, |\varphi_2(M_b)|^2 \, dv_b \tag{2.12}$$

Probabilitatea $p_1$ de a găsi electronul 1 în $dv_a$, oricare ar fi poziția electronului 2, se poate obține integrînd $p_{12}$ pentru toate pozițiile posibile $M_b$. Astfel :

$$p_1 = \int p_{12} \, dv_b = |\varphi_1(M_a)|^2 \, dv_a \int |\varphi_2(M_b)|^2 \, dv_b = |\varphi_1(M_a)|^2 \, dv_a \tag{2.13}$$

dacă $\varphi_2(M_2)$ este normalizată. Din motive similare :

$$p_2 = |\varphi_2(M_b)|^2 \, dv_b \tag{2.14}$$

Comparația ecuațiilor (2.12), (2.13) și (2.14) conduce la concluzia că :

$$p_{12} = p_1 p_2 \tag{2.15}$$

S-a afirmat că mișcările celor doi electroni sînt independente, neexistînd nici o corelație între ele.

Aceasta ar însemna că orbitalul $\varphi_1$ a reprezentat un „ghid" pentru electronul 1, și orbitalul $\varphi_2$ un „ghid" pentru electronul 2. Următoarele fapte par să confirme această afirmație. Folosind modelul electronului independent, starea fundamentală a atomului de heliu poate fi reprezentată de funcția :

$$\Phi_1 = \Psi_{1,0,0}(M_a) \, \Psi_{1,0,0}(M_b) = Ks(M_a) \, Ks(M_b) = N^2 e^{-2r_a/a_0} \, e^{-2r_b/a_0} \tag{2.16}$$

în care $N$ reprezintă constanta de normare. Energia stării fundamentale va fi :

$$E_1^0 = 2\,\varepsilon_1 \tag{2.17}$$

în care $\varepsilon_1$ reprezintă energia asociată cu orbitalul $\Psi_{1,0,0}$.

Deoarece energia $\varepsilon_1$ asociată funcției hirogenoide corespunzătoare unui nucleu de sarcină $Ze$ este :

$$\varepsilon_1 = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2} \tag{2.18}$$

energia stării fundamentale a atomului de heliu în cadrul modelului electronului independent se poate scrie sub forma :

$$E_1^0 = -\frac{16\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} = -108 \text{ eV} \tag{2.19}$$

Valoarea experimentală fiind −78,6 eV, se observă că neglijarea interacției coulombiene între electroni conduce la un exces al energiei de legătură de aproximativ 30 eV.

Considerînd o stare excitată reprezentată de :

$$\Phi_2 = Ks(\text{M}_a)Ls(\text{M}_b) \tag{2.20}$$

se va obține energia :

$$E_2^0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tag{2.21}$$

în care $\varepsilon_2$ reprezintă energia asociată cu $Ls$ (sau $\Psi_{2,0,0}$). Energia de tranziție dintre cele două stări este :

$$E = E_2^0 - E_1^0 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \tag{2.22}$$

Se poate trage concluzia că trecerea de la starea fundamentală la starea excitată considerată corespunde excitării unui electron din orbitalul $\varphi_1$ către orbitalul $\varphi_2$.

Să considerăm ionizarea acestei stări excitate a heliului. Starea fundamentală a ionului $He^+$ corespunzător este reprezentată de funcția :

$$E_1^+ = \Psi_{1,0,0}(\text{M}) = Ks(\text{M}) \tag{2.23}$$

a cărei energie este $\varepsilon_1$. Rezultă că energia de ionizare este :

$$I = E_2^0 - E_1^+ = \varepsilon_2 \tag{2.24}$$

Se poate spune că pentru a obține ionul de heliu trebuie îndepărtat electronul 2 din orbitalul $Ls$ : aceasta corespunde abordării prin modelul straturilor electronice.

O astfel de tratare ar fi posibilă dacă nu ar exista spinul electronic, principiul indiscernabilității și principiul lui Pauli. *În cele ce urmează se va arăta că, datorită acestor principii, orice descriere în raport cu modelul straturilor este neconsistentă.*

Pentru aceasta, trebuie reamintite întîi cîteva proprietăți ale operatorilor de spin. S-a stabilit anterior, că spinul unui electron este reprezentat de patru operatori : cei trei operatori $\mathcal{S}_x$, $\mathcal{S}_y$, $\mathcal{S}_z$ asociați cu proiecțiile spinului și operatorul $\mathcal{S}^2$ asociat cu pătratul valorii sale. Cei patru operatori sînt corelați prin următoarea relație :

$$\mathcal{S}^2 = \mathcal{S}_x^2 + \mathcal{S}_y^2 + \mathcal{S}_z^2 \tag{2.25}$$

Acești operatori respectă aceleași reguli de comutare ca operatorii momentului unghiular :

$$\mathscr{S}_x\mathscr{S}_y - \mathscr{S}_y\mathscr{S}_x = -\frac{h}{2\pi i}\mathscr{S}_z$$

$$\mathscr{S}_y\mathscr{S}_z - \mathscr{S}_z\mathscr{S}_y = -\frac{h}{2\pi i}\mathscr{S}_x$$

$$\mathscr{S}_z\mathscr{S}_x - \mathscr{S}_x\mathscr{S}_z = -\frac{h}{2\pi i}\mathscr{S}_y \qquad (2.26)$$

$$\mathscr{S}^2\mathscr{S}_i - \mathscr{S}_i\mathscr{S}^2 = 0$$

în care $\mathscr{S}_i$ reprezintă unul din cei trei operatori $\mathscr{S}_x$, $\mathscr{S}_y$ sau $\mathscr{S}_z$.

Deoarece valoarea proiecției spinului este numai $\pm h/4\pi$, fiecare $\mathscr{S}_i$ va trebui reprezentat ca un operator ce posedă numai aceste două valori proprii. Se pot alege următoarele trei matrice bidimensionale care operează într-un spațiu bidimensional (numit spațiu de spin) și posedă vectorii proprii :

$$S_x = \frac{h}{4\pi}\begin{Vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{Vmatrix}, \quad S_y = \frac{h}{4\pi}\begin{Vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{Vmatrix}, \quad S_z = \frac{h}{4\pi}\begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{Vmatrix} \qquad (2.27)$$

Acești vectori pot fi reprezentați de funcții, folosind următorul procedeu. Să considerăm două funcții $\alpha(\omega)$ și $\beta(\omega)$ (în care $\omega$ poate lua numai cele două valori $\pm h/4\pi$) care satisfac relațiile :

$$\alpha\left(+\frac{h}{4\pi}\right) = 1, \quad \beta\left(+\frac{h}{4\pi}\right) = 0$$

$$\alpha\left(-\frac{h}{4\pi}\right) = 0, \quad \beta\left(-\frac{h}{4\pi}\right) = 1 \qquad (2.28)$$

Dacă rezultatul matricei $A$ asupra funcției $\sigma(\omega)$ este definit de expresiile :

$$\sigma'(\omega) = A\,\sigma(\omega)$$

în care

$$\sigma'\left(+\frac{h}{4\pi}\right) = a_{11}\sigma\left(+\frac{h}{4\pi}\right) + a_{12}\sigma\left(-\frac{h}{4\pi}\right)$$

$$\sigma'\left(-\frac{h}{4\pi}\right) = a_{12}\sigma\left(+\frac{h}{4\pi}\right) + a_{22}\sigma\left(-\frac{h}{4\pi}\right) \qquad (2.29)$$

se vede ușor că funcțiile $\alpha(\omega)$ și $\beta(\omega)$ sînt funcții proprii ale operatorilor $\mathcal{S}_i$. Calculînd, de exemplu :

$$\sigma'(\omega) = \mathcal{S}_z \alpha(\omega)$$

se obține :

$$\sigma'\left(+\frac{h}{4\pi}\right) = \frac{h}{4\pi}\,\alpha\left(+\frac{h}{4\pi}\right)$$

$$\sigma'\left(-\frac{h}{4\pi}\right) = -\frac{h}{4\pi}\,\alpha\left(-\frac{h}{4\pi}\right) = 0 \tag{2.30}$$

Deci :

$$\mathcal{S}_z \alpha(\omega) = \frac{h}{4\pi}\,\alpha(\omega) \tag{2.31}$$

și $\alpha(\omega)$ apare ca funcție proprie asociată cu valoarea proprie $+h/4\pi$ a operatorului $\mathcal{S}_z$. Se arată ușor că $\beta(\omega)$ corespunde valorii proprii $-h/4\pi$.

Considerînd un sistem de $n$ electroni, se introduce un șir de coordonate de spin $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_i, \ldots, \omega_n$ și se definește un operator $\mathcal{S}_i$ :

$$\mathcal{S}_i = \sum_j \mathcal{S}_i^{(j)} \tag{2.32}$$

fiecare operator $\mathcal{S}_i^{(j)}$ fiind una din matricele (2.27) ce acționează asupra coordonatei $\omega_i$. Revenind la atomul de heliu :

$$\mathcal{S}_z = \mathcal{S}_z^{(1)} + \mathcal{S}_z^{(2)} \tag{2.33}$$

și considerînd efectul acestui operator asupra funcției $\alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2)$ :

$$\mathcal{S}_z \alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2) = (\mathcal{S}_z^{(1)} + \mathcal{S}_z^{(2)})\alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2) =$$

$$= \alpha(\omega_2)\,\mathcal{S}_z^{(1)}\alpha(\omega_1) + \alpha(\omega_1)\,\mathcal{S}_z^{(2)}\alpha(\omega_2) = \alpha(\omega_2)\alpha(\omega_1)\left(\frac{h}{4\pi} + \frac{h}{4\pi}\right) \tag{2.34}$$

Funcția $\alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2)$ este o funcție proprie lui $\mathcal{S}_z$, valoarea proprie corespunzătoare fiind $h/2\pi$.

Pornind de la aceste definiții se poate arăta că operatorii $\mathcal{S}^2$ au valori proprii date de expresia :

$$S(S+1)\,\frac{h^2}{4\pi^2} \tag{2.35}$$

$S$ fiind un număr întreg, dacă $n$ este par și un număr semiîntreg, dacă $n$ este impar. Pentru o valoare dată $S$ a acestui număr cuantic, valorile

proprii corespunzătoare proiecției spinului sînt :

$$s\frac{h}{2\pi} \tag{2.36}$$

în care :

$$-S \leqslant 2s \leqslant S$$

$s$ fiind întreg sau semiîntreg în aceleași condiții ca $S$.

În cazul unui sistem de doi electroni se arată ușor că funcția

$$\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2) \tag{2.37}$$

este o funcție proprie a operatorului $\mathscr{S}^2$ (cu valoarea proprie 0) și o funcție proprie a operatorului $\mathscr{S}_z$ (cu valoarea proprie 0). Cele trei funcții :

$$\begin{gathered} \alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) + \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2) \\ \alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2) \\ \beta(\omega_1)\beta(\omega_2) \end{gathered} \tag{2.38}$$

sînt funcții proprii ale operatorului $\mathscr{S}^2$ cu valoarea proprie $2h^2/4\pi^2$. Ele sînt totodată și funcții proprii ale operatorului $\mathscr{S}_z$ cu valorile proprii 0, $h/2\pi$, $-h/2\pi$.

Din această cauză se spune că valoarea proprie 0 a operatorului $\mathscr{S}^2$ descrie o stare de *singlet*, în timp ce valoarea proprie $h^2/2\pi^2$ descrie o stare de *triplet*. Mai mult, se vede că funcția de spin corespunzătoare stării de singlet este antisimetrică în raport cu permutarea coordonatelor de spin, în timp ce funcțiile de spin corespunzătoare stării de triplet sînt asimetrice.

Pentru satisfacerea principiului lui Pauli trebuie construită o funcție de undă totală, antisimetrică în raport cu permutarea simultană a coordonatelor de spațiu și spin. Este evident că pentru aceasta, funcția de spin a stării de singlet trebuie înmulțită cu o funcție simetrică de coordonate spațiale, iar funcția stării de triplet cu o funcție spațială antisimetrică.

Funcția de undă spațială a stării fundamentale (2.16) este simetrică; pentru a obține o funcție de undă convenabilă, ea va trebui înmulțită cu o funcție de spin antisimetrică. Starea fundamentală a atomului de heliu va putea fi deci reprezentată de funcția :

$$\Phi_{1T} = Ks(M_a)Ks(M_b)[\alpha(\omega_a)\beta(\omega_b) - \beta(\omega_a)\alpha(\omega_b)] \tag{2.39}$$

care corespunde unui singlet. Spre deosebire de aceasta, o funcție excitată de coordonatele spațiale de tipul (2.20) nu este nici simetrică, nici antisimetrică și înainte de a fi introdusă în funcția de undă totală, va trebui transformată. Este evident că funcția $Ls(M_a)$ $Ks(M_b)$ este funcție proprie hamiltonianului $H^0$ în aceeași măsură ca și funcția $Ks(M_a)$ $Ls(M_b)$,

ambele corespunzînd aceleiași valori proprii $E_2^0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$. De aceea o combinație liniară de tipul :

$$\lambda Ks(\mathrm{M}_a)Ls(\mathrm{M}_b) + \mu Ls(\mathrm{M}_a)Ks(\mathrm{M}_b)$$

va fi de asemenea o funcție proprie, cu aceeași valoare proprie. Este evident că printre combinațiile liniare :

$$\Phi_2^S = Ks(\mathrm{M}_a)Ls(\mathrm{M}_b) + Ls(\mathrm{M}_a)Ks(\mathrm{M}_b) \tag{2.40}$$

este o funcție simetrică și poate fi combinată cu o funcție de spin antisimetrică, pentru a reprezenta o stare de singlet și :

$$\Phi_2^A = Ks(\mathrm{M}_a)Ls(\mathrm{M}_b) - Ls(\mathrm{M}_a)Ks(\mathrm{M}_b) \tag{2.41}$$

poate fi combinată cu una din cele trei funcții de spin simetrice, pentru a reprezenta o stare de triplet. Se spune că stările de singlet și triplet astfel obținute sînt produse de aceeași *configurație LsMs. O configurație este reprezentată de aceea printr-o anumită alegere a orbitalelor atomice.*

Funcția de undă totală corespunzătoare stării de singlet va fi :

$$\Phi_{2T}^S = N[Ks(\mathrm{M}_a)Ls(\mathrm{M}_b) + Ls(\mathrm{M}_a)Ks(\mathrm{M}_b)][\alpha(\omega_a)\beta(\omega_b) - \beta(\omega_a)\alpha(\omega_b)] \tag{2.42}$$

iar funcțiile totale de undă corespunzătoare stării de triplet vor fi :

$$\Phi_{2T}^T = N[Ks(\mathrm{M}_a)Ls(\mathrm{M}_b) - Ls(\mathrm{M}_a)Ks(\mathrm{M}_b)]\begin{cases}[\alpha(\omega_a)\beta(\omega_b) + \beta(\omega_a)\alpha(\omega_b)]\\ \alpha(\omega_a)\alpha(\omega_b)\\ \beta(\omega_a)\beta(\omega_b)\end{cases} \tag{2.43}$$

Se poate arăta ușor că, *folosind astfel de funcții, se introduce o corelație puternică a mișcărilor celor doi electroni.*

Să considerăm starea de singlet. Probabilitatea $dp_{12}$ de a găsi simultan electronul 1 cu spinul $h/4\pi$ în $dv_a$ și electronul 2 cu spinul $-h/4\pi$ în $dv_b$ este :

$$dp_{12} = dv_a\, dv_b N^2[Ks(\mathrm{M}_a)Ls(\mathrm{M}_b) + Ls(\mathrm{M}_a)Ks(\mathrm{M}_b)]^2 =$$

$$= dv_a\, dv_b N^2[K^2s(\mathrm{M}_a)L^2s(\mathrm{M}_b) + 2Ks(\mathrm{M}_a)Ls(\mathrm{M}_a)Ks(\mathrm{M}_b)Ls(\mathrm{M}_b) +$$

$$+ L^2s(\mathrm{M}_a)K^2s(\mathrm{M}_b)] \tag{2.44}$$

Probabilitatea $dp_1$ de a găsi simultan electronul 1 în $dv_a$ și cu spinul $+h/4\pi$ este :

$$dp_1 = \int dp_{12}\, dv_b = N^2[K^2s(\mathrm{M}_a) + L^2s(\mathrm{M}_a)]\, dv_a \tag{2.45}$$

dacă se ține seama de ortogonalitatea funcțiilor $Ks$ și $Ls$.

În mod similar, probabilitatea $dp_2$ de a găsi electronul 2 în $dv_b$ cu spinul $-h/4\pi$ este:

$$dp_2 = \int dp_{12}\, dv_a = N^2[K^2s(M_b) + L^2s(M_b)]\, dv_b \qquad (2.46)$$

De aceea:

$$dp_1\, dp_2 = N^4[K^2s(M_a)K^2s(M_b) + K^2s(M_a)L^2s(M_b) + L^2s(M_a)K^2s(M_b) + L^2s(M_a)L^2s(M_b)]\, dv_a\, dv_b \qquad (2.47)$$

Reiese că $dp_{12}$ nu este egal cu $dp_1dp_2$.

*Mişcările celor doi electroni nu sînt independente: ele sînt corelate. Electronii nu mai sînt independenţi, deşi modelul folosit este modelul electronului independent!* Mai mult, ecuaţia (2.45) arată că mişcarea electronului 1 depinde de ambele funcţii *Ks* şi *Ls*. *Considerînd indiscernabilitatea electronilor, nu mai este posibilă asocierea unui electron cu un orbital. Deoarece un electron anumit este „ghidat" de toate orbitalele introduse în funcţia de undă, modelul straturilor de electroni devine inconsistent* (a vorbi în termeni de straturi electronice devine impropriu).

Pentru a sublinia efectul puternic de corelare care apare într-o funcţie de tip $\Phi_{2T}$, se poate considera ca un alt exemplu funcţia:

$$\Phi_{3T} = N[Ls(M_a)Lp_0(M_b) - Lp_0(M_a)Ls(M_b)]\alpha(\omega_a)\alpha(\omega_b) \qquad (2.48)$$

S-a văzut că partea unghiulară a funcţiei $Lp_0$ este proporţională cu $\cos\theta$ (vezi ecuaţia (1.52)). Pentru simplificare se poate presupune că părţile radiale ale funcţiilor *Ls* şi $Lp_0$ sînt identice cu o anumită funcţie $R(r)$. Ecuaţia (2.48) devine:

$$\Phi_{3T} = NR(r_a)R(r_b)(\cos\theta_b - \cos\theta_a)\alpha(\omega_a)\alpha(\omega_b) \qquad (2.49)$$

Funcţia de undă se anulează cînd

$$\theta_a = \theta_b$$

Densitatea probabilităţii de a găsi simultan electronul 1 într-un punct $M_a$ corespunzător unui anumit unghi $\theta_a$ şi electronul 2 într-un punct $M_b$ corespunzător aceluiaşi unghi este zero: prezenţa unui electron pe direcţia $\theta_a$ interzice prezenţa unui alt electron pe aceeaşi direcţie. Pe de altă parte, modulul funcţiei (2.49) atinge valoarea maximă cînd

$$\theta_a = 0 \quad \text{şi} \quad \theta_b = 180°$$

Densitatea de probabilitate devine mare cînd $M_a$ şi $M_b$ sînt descrise de aceste unghiuri.

Totuşi este important de remarcat, că simetrizarea funcţiilor nu modifică energia asociată cu o stare. *De aceea, toate relaţiile energetice stabilite înainte de a face o astfel de operaţie rmăîn valabile. Denumirea de strat electronic este inconsistentă dar conduce la concluzii corecte din punct de vedere energetic.*

Generalizarea modelului electronului independent pentru atomii cu mai mulţi electroni nu este dificilă. Fie $n$ numărul de electroni. Neglijînd toate interacţiile coulombiene, se obţine hamiltonianul $H^0$ :

$$H^0 = \sum_i (T_i + F_i) \tag{2.50}$$

Dacă $Z$ reprezintă numărul atomic, trebuie considerată ecuaţia :

$$(T + F)\varphi_l(M) = \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta - \frac{Ze^2}{r}\right)\varphi_l(M) = \varepsilon_k\varphi_k(\mathrm{M}) \tag{2.51}$$

Funcţiile proprii $\varphi_k(\mathrm{M})$ sînt funcţii de tip hidrogenoid. Un produs de $n$ funcţii $\varphi_k(\mathrm{M})$ :

$$\Phi_j(\mathrm{M}_a \ldots \mathrm{M}_p) = \varphi_{k_a}(\mathrm{M}_a)\,\varphi_{k_b}(\mathrm{M}_b) \ldots \varphi_{k_p}(\mathrm{M}_p) \tag{2.52}$$

în care $j$ caracterizează o alegere arbitrară a valorilor lui $\varphi$, este o funcţie proprie a operatorului $H^0$, corespunzînd valorii proprii :

$$E_j = \varepsilon_{k_a} + \varepsilon_{k_b} + \ldots + \varepsilon_{k_p} \tag{2.53}$$

Funcţiile $\varphi$ se numesc *orbitale atomice*. Pentru a ţine cont de existenţa spinului, de principiul indiscernabilităţii şi de principiul lui Pauli, trebuie folosită expresia :

$$\Phi_{jT} = \sum_P (-1)^P P\Phi_j\sigma \tag{2.54}$$

Detaliile de folosire ale acestui algoritm se găsesc în multe texte [3]. Dacă valoarea spinului şi proiecţia sa pe axa $z$ sînt bine definite, $\sigma$ va fi o funcţie proprie a operatorilor $\mathscr{S}^2$ şi $\mathscr{S}_z$. Operatorul $\Sigma_P(-1)^P P$ se numeşte un *antisimetrizator*. Acest operator implică considerarea simultană a tuturor permutărilor posibile ale coordonatelor spaţiale şi de spin în $\Phi$ şi $\sigma$, suma funcţiilor rezultate fiind pozitivă cînd numărul de permutări este par şi negativă cînd numărul de permutări este impar. Rezultatul aplicării unui astfel de operator asupra oricărei funcţii $\Phi\sigma$ este zero sau o funcţie antisimetrică.

Revenind la atomul de heliu şi considerînd o stare de triplet descrisă de funcţia de spin :

$$\sigma = \alpha(\omega_a)\alpha(\omega_b)$$

se observă că încercarea de a obţine funcţia :

$$\Phi_T = \sum_P (-1)^P PKs(\mathrm{M}_a)Ks(\mathrm{M}_b)\alpha(\omega_a)\alpha(\omega_b) \tag{2.55}$$

conduce la :

$$\Phi_T = Ks(\mathrm{M}_a)Ks(\mathrm{M}_b)\alpha(\omega_a)\alpha(\omega_b) - Ks(\mathrm{M}_b)Ks(\mathrm{M}_a)\alpha(\omega_b)\alpha(\omega_a) = 0 \tag{2.56}$$

Funcţia spaţială $Ks(\mathrm{M}_a)Ks(\mathrm{M}_b)$ nu poate reprezenta o stare de triplet, sau cu alte cuvinte nici o stare de triplet nu aparţine configuraţiei $(Ks)^2$, simbolul general pentru configuraţia $KsKs$. Dacă se consideră funcţia :

$$\Phi_T = \sum_P (-1)^P PKs(\mathrm{M}_a)Ls(\mathrm{M}_b)\alpha(\omega_a)\alpha(\omega_b) \tag{2.57}$$

se obţine ecuaţia

$$\Phi_T = Ks(\mathrm{M}_a)Ls(\mathrm{M}_b)\alpha(\omega_a)\alpha(\omega_b) - Ks(\mathrm{M}_b)Ls(\mathrm{M}_a)\alpha(\omega_b)\alpha(\omega_a), \tag{2.58}$$

respectiv una din funcţiile (2.43).

Se poate arăta că în cazul general, o funcţie de spin $\sigma$ are forma :

$$\sum_l C_{l\beta}^{\alpha}(\omega_a)_{\beta}^{\alpha}(\omega_b) \ldots {}_{\beta}^{\alpha}(\omega_p) \tag{2.59}$$

în care indicele $l$ este asociat cu o anumită alegere de funcţii $\alpha$ sau $\beta$. Calculul coeficienţilor $C$ poate fi făcut prin diferite tehnici, care nu vor fi descrise în acest cadru. Una din aceste tehnici constă în folosirea atît a operatorilor de proiecţie [4] cît şi a diagramelor ramificate [5]. O altă tehnică constă în diagonalizarea anumitor matrici de spin. Folosirea atît a operatorilor de proiecţie cît şi a matricelor de spin a fost descrisă de Daudel, Lefebvre şi Moser [6]. Alte metode constau în folosirea operatorilor lui Young [7] sau, într-un procedeu algebric corelat cu operatorii de creare şi anihilare, propus de Gouyet [8]. Articolele acestuia conţin o bibliografie completă asupra întregii probleme.

Dacă expresiile (2.59) şi (2.52) sînt introduse în ecuaţia (2.54), funcţia $\Phi_{jT}$ ia forma :

$$\Phi_{jT} = \sum_l C_l \sum_P (-1)^P P\varphi_{k_a}(\mathrm{M}_a)_{\beta}^{\alpha}(\omega_a) \ldots \varphi_{k_p}(\mathrm{M}_p)_{\beta}^{\alpha}(\omega_p) \tag{2.60}$$

Considerînd un termen specific din această sumă, ca :

$$\sum_P (-1)^P P\varphi_{k_a}(\mathrm{M}_a)\,\alpha(\omega_a) \ldots \varphi_{k_p}(\mathrm{M}_p)\,\beta(\omega_p) \tag{2.61}$$

acesta poate fi scris sub formă de determinant :

$$\begin{vmatrix} \varphi_{k_a}(\mathrm{M}_a)\alpha(\omega_a) \ldots \varphi_{k_p}(\mathrm{M}_a)\beta(\omega_a) \\ \varphi_{k_a}(\mathrm{M}_p)\alpha(\omega_p) \ldots \varphi_{k_p}(\mathrm{M}_p)\beta(\omega_p) \end{vmatrix} \tag{2.62}$$

Acesta este un determinant Slater. Fiecare produs al unui orbital $\varphi$ şi a unei funcţii de spin $\alpha$ sau $\beta$ se numeşte un *spin-orbital*. Deseori, spin-orbitalul ce conţine o funcţie $\alpha$ se notează simplu cu $\varphi$, în timp ce spin-orbi-

talul ce conține o funcție β se notează cu φ. Astfel, determinantul (2.62) se poate scrie ca :

$$\det \varphi_{k_a} \ldots \bar{\varphi}_{k_p}$$

Ecuația (2.60) arată că *anumite combinații liniare de determinanți Slater reprezintă funcții de undă convenabile în cadrul modelului electronului independent.*

Este important de observat că, dacă același spin-orbital este introdus de două ori în același determinant, determinantul se anulează, avînd două coloane identice. Astfel *într-un determinant Slater, un anumit orbital nu poate fi folosit mai mult decît de două ori* (*odată cu o funcție de spin* α *și odată cu o funcție de spin* β). Dacă fiecare orbital este dublu folosit, cu o funcție de spin corespunzătoare valorilor proprii zero ale operatorilor $\mathcal{S}^2$ și $\mathcal{S}^3$, funcția $\Phi_{jT}$ devine :

$$\Phi_{jT} = \det \varphi_{k_a}\bar{\varphi}_{k_a}\varphi_{k_b}\bar{\varphi}_{k_b} \ldots \varphi_{k_p}\bar{\varphi}_{k_p} \tag{2.63}$$

Starea corespunzătoare se numește o *stare de strat închis.*

### 2.1.2. Modelul electronului independent pentru molecule; aproximația Born-Oppenheimer, orbitale moleculare

Considerînd întîi un exemplu simplu, molecula ionică de hidrogen, funcția de undă spațială se va scrie sub forma :

$$\Psi(N_A, N_B, M)$$

În această expresie, timpul nu este introdus explicit și $N_A$, $N_B$ și M reprezintă punctele care caracterizează pozițiile protonului 1, protonului 2 și, respectiv, electronului.

Ecuația lui Schrödinger corespunzătoare va fi :

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\Delta_A - \frac{h^2}{8\pi^2\mu}\Delta_B - \frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + \frac{e^2}{r_{AB}} - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B}\right)\Psi_i = E_i\Psi_i \tag{2.64}$$

în care $\Delta_A$, $\Delta_B$, Δ reprezintă operatorii Laplace ce acționează asupra funcției ψ în vecinătatea punctelor $N_A$, $N_B$ și M, respectiv, $r_{AB}$ reprezintă distanța între $N_A$ și $N_B$, $r_A$ distanța $MN_A$ și $r_B$ distanța $MN_B$. Rezolvarea acestei ecuații este dificilă și de aceea se folosește curent aproximația Born-Oppenheimer.

Deoarece masa μ a protonului este foarte mare în comparație cu masa *m* a electronului este natural a considera întîi ecuația :

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + \frac{e^2}{r_{AB}} - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B}\right)\phi_j = U_j\phi_j \tag{2.65}$$

Această ecuaţie se numeşte *ecuaţia electronică* şi descrie mişcarea electronului în cîmpul a două sarcini fixe $+ e$, ce înlocuiesc protonii. Această ecuaţie se poate scrie şi sub forma

$$(T_E + F)\,\phi_j = U_j\phi_j \tag{2.66}$$

în care $T_E$ reprezintă operatorul de energie cinetică, iar $F$ operatorul de energie potenţială.

Pentru o mulţime de poziţii date pentru $N_A$ şi $N_B$, funcţia proprie $\phi_j$ depinde numai de M. Funcţiile $\phi_j$ formează o bază în spaţiul Hilbert asociat cu funcţiile monoelectronice. Funcţia $\Psi_i$ obţinută pentru două poziţii date pentru $N_A$ şi $N_B$ este o astfel de funcţie. De aceea funcţia $\Psi_i$ poate fi dezvoltată în raport cu $\phi_j$ :

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^{j=\infty} G_j\phi_j \tag{2.67}$$

Dacă poziţiile punctelor $N_A$ şi $N_B$ sînt schimbate, vor fi modificaţi şi coeficienţii $G_j$ din ecuaţia (2.67). Astfel, pentru a fi mai explicită, ecuaţia (2.67) se poate scrie sub forma :

$$\Psi_i(N_A, N_B, M) = \sum_{j=1}^{j=\infty} G_j(N_A, N_B)\,\phi_j(N_A, N_B, M) \tag{2.68}$$

Considerînd această expresie, ecuaţia (2.64) poate fi uşor transformată în :

$$\sum (T_N + T_E + F)\,G_j\phi_j = E_i \sum G_j\phi_j \tag{2.69}$$

Deoarece $G_j$ depinde de M, ecuaţia (2.69) poate fi scrisă de asemenea ca :

$$\sum T_N G_j\phi_j + \sum G_j(T_E + F)\,\phi_j = E_i \sum G_j\phi_j \tag{2.70}$$

Dacă se ţine seama şi de ecuaţia (2.66) expresia de mai sus se reduce la :

$$\sum T_N G_j\phi_j + \sum G_j U_j\phi_j = E_i \sum G_j\phi_j \tag{2.71}$$

Multiplicînd cei doi membri ai ecuaţiei (2.71) cu $\phi_k^*$ şi integrînd în raport cu M se obţine :

$$\sum \int \phi_k^* T_N G_j\phi_j \,\mathrm{d}r_M + \sum G_j U_j \int \phi_k^*\phi_j \,\mathrm{d}r_M = E_i \sum G_j \int \phi_k^*\phi_j \,\mathrm{d}r_M \tag{2.72}$$

deoarece $G_j$ şi $U_j$ nu depind de M.

Funcțiile $\phi_j$ se consideră ortonormalizate; de aceea:

$$\int \phi_k^* \phi_j \, dr_M = \delta_{ij} \qquad (2.73)$$

și ecuația (2.72) se reduce la:

$$\sum \int \phi_k^* T_N G_j \phi_j \, dr_M + G_k U_k = E_i G_k \qquad (2.74)$$

Pînă la acest punct nu s-a introdus nici o aproximație. În continuare va fi prezentată aproximația Born-Oppenheimer, alcătuită din două părți. În prima parte se presupune că pentru orice funcție $G_j$ există un domeniu $D_j$, astfel încît pentru orice punct în afara domeniului funcția se anulează iar pentru orice punct în interiorul domeniului derivatele lui $\phi_j$ în raport cu coordonatele lui $N_A$ și $N_B$ sînt mici. Cu alte cuvinte:

$$\begin{aligned} &\forall_j, \exists D_j, \forall N \notin D_j, \qquad G_j = 0 \\ &\forall N \in D_j, \qquad \frac{\partial \phi_j}{\partial N_l} = 0 \end{aligned} \qquad (2.75)$$

$N_l$ fiind una din coordonatele asociate cu punctul N. Această presupunere implică faptul că funcțiile $G_j$ (deci și nucleele) sînt localizate în volume mici, în care funcțiile $\phi_j$ variază lent cu pozițiile $N_A$ și $N_B$. În aceste condiții:

$$\frac{\partial}{\partial N_l} G_j \phi_j = \phi_j \frac{\partial G_j}{\partial N_l} + G_j \frac{\partial \phi_j}{\partial N_l}$$

se reduce la:

$$\frac{\partial}{\partial N_l} G_j \phi_j = \phi_j \frac{\partial G_j}{\partial N_l} \qquad (2.76)$$

deoarece termenul $G_j \, \partial \phi_j / \partial N_l$ se anulează pe întreg domeniul.
De aceea:

$$T_N G_j \phi_j = \phi_j T_N G_j \qquad (2.77)$$

și ecuația (2.74) se reduce la:

$$(T_N + U_k) \, G_{kp} = E_{kp} G_{kp} \qquad (2.78)$$

În final, funcțiile $G_k$ se pot calcula rezolvînd ecuația (2.78) după înlocuirea valorilor $U_k$ obținute din rezolvarea ecuației electronice.

A doua parte a aproximației Born-Oppenheimer se bazează pe presupunerea existenței unui termen determinant în ecuația (2.68). Astfel o expresie aproximativă pentru $\Psi_i$ va fi :

$$\Psi_i \simeq G_{kp}\phi_k \tag{2.79}$$

dacă membrul al doilea se reduce la acest termen determinant. Metoda de rezolvare a acestei ecuații va fi descrisă mai tîrziu (paragraful 7.1.1.).

Deoarece s-a presupus că funcția $\phi_k$ este practic independentă de $N_A$ și $N_B$ dacă $G_{kp}$ este diferită de zero, densitatea probabilității de a găsi un proton în punctul N va depinde în principal de funcția $G$. Această funcție se numește *funcție nucleară*, și, în consecință ecuația (2.78) se numește *ecuație nucleară*. Condiția de localizabilitate pentru $G$ constă în aceea că poziția relativă a protonilor să fie reprezentată printr-un volum mic. Interpretarea rezultatelor experimentale arată că această presupunere este convenabilă pentru multe stări moleculare.

În rezumat, se poate spune că este posibil (cel puțin în principiu) calculul unei funcții spațiale totale pentru o moleculă, dacă se folosește un model în care nucleele sînt înlocuite cu sarcini electrice fixe. Se rezolvă apoi ecuația electronică corespunzătoare. Valorile proprii $U_k$ și funcțiile proprii $\phi_k$ vor depinde de pozițiile sarcinilor fixe. Pentru o anumită valoare $U_k$ se poate scrie ecuația nucleară care va avea valorile proprii $E_{kp}$ și funcțiile proprii $G_{kp}$. Produsul :

$$G_{kp}\phi_p$$

reprezintă o funcție aproximativă totală a moleculei.

Rezultatele care pot fi obținute prin rezolvarea ecuației electronice pentru diferite molecule au fost discutate în capitolul 1. Alte exemple vor fi discutate în capitolele următoare. Rezultatele obținute din ecuațiile nucleare, care se referă la descrierea mișcării nucleelor, vor fi analizate mai tîrziu.

Aproximația Born-Oppenheimer [9] a fost îmbunătățită de diferiți autori [10].

Să considerăm o moleculă polielectronică cu $n$ electroni și $n'$ nuclee. Funcția de undă spațială se poate scrie sub forma :

$$\Psi(N_A, N_B, \ldots, N_L, \ldots, N_P, M_a, M_b, \ldots, M_l, \ldots, M_q)$$

cu notațiile obișnuite. Ecuația Schrödinger va fi :

$$\left(\sum_L -\frac{h^2}{8\pi^3\mu_L}\Delta_L + \sum_l -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_l + \sum_l F_l + \sum_{l<l'}\frac{e^2}{r_{l,l'}} + \right.$$

$$\left. + \sum_{L<L'}\frac{Z_L Z_{L'} e^2}{r_{L,L'}}\right)\Psi_i = E_i\Psi_i \tag{2.80}$$

în care $r_{l,l'}$ reprezintă distanța $M_lM_{l'}$, $r_{L,L'}$ distanța $N_LN_{L'}$ iar $Z_Le$ este sarcina nucleului din punctul $N_L$.

Operatorul energiei potențiale $F_l$ va avea expresia :

$$F_l = \sum_L - \frac{e^2 Z_L}{r_{l,L}} \tag{2.81}$$

în care $r_{l,L}$ reprezintă distanța $M_l$, $N_L$.

Dacă se introduce aproximația Born-Oppenheimer, se ajunge la ecuația electronică :

$$\left[\sum_l \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_l + F_l\right) + \sum_{l<l'} \frac{e^2}{r_{l,l'}}\right]\phi_j = \left(U_j - \sum_{L<L'} \frac{Z_L Z_{L'}}{r_{L,L'}} e^2\right)\phi_j \tag{2.82}$$

Ca și în cazul atomilor, această ecuație nu se poate rezolva, de aceea este util modelul electronului independent, care, neglijînd interacțiile dintre electroni, conduce la ecuația :

$$\sum_l \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_l + F_l\right)\Phi_j = \left(U_j - \sum_{L<L'} \frac{Z_L Z_{L'}}{r_{L,L'}} e^2\right)\Phi_j \tag{2.83}$$

Pentru rezolvarea acestei ecuații, trebuie rezolvată mai întîi următoarea ecuație :

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + F\right)\varphi_k(M) = \varepsilon_k \varphi_k(M) \tag{2.84}$$

care descrie mișcarea unui electron izolat în cîmpul sarcinilor $Z_{L,e}$ fixate în punctul $N_L$. Funcțiile $\varphi_k$ se numesc *orbitale moleculare*.

Toate cele arătate pentru atomi pot fi extinse și la molecule. Funcțiile $\Phi_j$ pot fi obținute ca produse de $n$ orbitale. Valoarea proprie :

$$U_j - \sum_{L<L'} \frac{Z_L Z_{L'}}{r_{L,L'}} e^2$$

este suma energiilor orbitalelor introduse în funcțiile $\Phi_j$, electronii fiind într-adevăr independenți. Indiscernabilitatea electronilor, existența spinului și principiul lui Pauli determină folosirea unei combinații liniare de determinanți Slater construiți pe spin-orbitale. *Astfel se introduce o corelație puternică între electroni, deși modelul consideră electronii independenți. Mai mult, un orbital dat nu poate fi folosit mai mult decît de două ori.*

Pentru exemplificarea folosirii acestui model în cazul moleculelor se va considera molecula de hidrogen. Ecuația electronică este :

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_a - \frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_b + \frac{e^2}{r_{AB}} + \frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{e^2}{r_{aA}} - \frac{e^2}{r_{aB}} - \frac{e^2}{r_{bA}} - \frac{e^2}{r_{bB}}\right)\phi_j = U_j\phi_j \tag{2.85}$$

În cadrul modelului electronului independent, ecuația electronică se reduce la :

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_a - \frac{e^2}{r_{aA}} - \frac{e^2}{r_{aB}} - \frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_b - \frac{e^2}{r_{bA}} - \frac{e^2}{r_{bB}}\right)\Phi_j = \left(U_j - \frac{e^2}{r_{AB}}\right)\Phi_j \tag{2.86}$$

Orbitalele moleculare $\varphi$ sînt soluțiile următoarei ecuații :

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_M - \frac{e^2}{r_{MA}} - \frac{e^2}{r_{MB}}\right)\varphi_k(M) = \varepsilon_k\varphi_k(M) \tag{2.87}$$

Orice produs de două orbitale :

$$\varphi_k(M_a)\varphi_{k'}(M_b) \tag{2.88}$$

reprezintă o soluție a ecuației (2.86).

Pentru a ține seama de spin și de principiul lui Pauli un produs de tipul (2.88) trebuie transformat într-o funcție totală antisimetrizată. Deoarece în cadrul aproximației Born-Oppenheimer molecula de hidrogen reprezintă o problemă de doi electroni, se vor putea folosi funcții similare cu cele obținute în cazul heliului (ecuațiile (2.42) și (2.43). De exemplu, starea de singlet va fi descrisă de funcția :

$$\Phi_T^S = N[\varphi_k(M_a)\varphi_{k'}(M_b) + \varphi_{k'}(M_a)\varphi_k(M_b)]\,[\alpha(\omega_a)\,\beta(\omega_b) - \beta(\omega_a)\alpha(\omega_b)] \tag{2.89}$$

### 2.1.3. Îmbunătățirea orbitalelor atomice : metodele variaționale, orbitalele Slater, metoda cîmpului selfconsistent pentru atomi

S-a văzut (ecuația (2.16)) că modelul electronului independent asociază starea fundamentală a atomului de heliu cu funcția :

$$\Phi_1 = N^2 e^{-2r_a/a_0} e^{-2r_b/a_0} \tag{2.90}$$

Energia corespunzătoare (−108 eV) este departe de valoarea experimentală (−78,6 eV), funcția $\Phi_1$ trebuind deci îmbunătățită. Pentru a îmbunătăți această funcție trebuie ținut seamă (cel puțin parțial) de interacțiile coulombiene între electroni, neglijate total pînă în prezent. Să presupunem că la un anumit moment nucleul și cei doi electroni se găsesc pe aceeași linie, unul dintre electroni fiind situat între nucleu și celălalt electron. Repulsia coulombiană între electroni anulează o parte din atracția pe care nucleul o exercită asupra electronului situat către exterior. Se spune deci că primul electron introduce un anumit *efect de ecranare* a nucleului în raport cu celălalt electron, un efect care pare să reducă sarcina electrică a nucleului. Aceasta sugerează că repulsia coulombiană între electroni poate fi înlocuită printr-o scădere a sarcinii nucleare.

În final, sîntem puși în situația de a încerca funcția :

$$G_Z = N_Z^2 e^{-Zr_a/a_0} e^{-Zr_b/a_0} \tag{2.91}$$

în care $Z$ este un număr mai mic decît 2. Se pune problema determinării valorii optime a parametrului $Z$. Aceasta va depinde de scopul calculelor.

Dacă ne interesează energia atomului, se vor alege valorile lui $Z$ care conduc la o energie cît mai apropiată de valoarea experimentală; calea indicată constituie procedeul tipic metodelor variaționale.

Pentru a continua tratarea acestui caz, trebuie demonstrată mai întîi teorema Eckart [11]. Să considerăm o ecuație Schrödinger:

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \tag{2.92}$$

și o funcție arbitrară normalizată $G$, care să aparțină aceluiași spațiu Hilbert ca și funcțiile $\Psi_i$. Se va arăta că integrala:

$$I = \int G^* HG \,\mathrm{d}v \tag{2.93}$$

(numită integrala variațională) reprezintă o limită superioară a celei mai mici valori proprii $E_1$.

În general, se presupune că pentru orice operator linear și hermitic ca hamiltonianul $H$ se poate construi o mulțime completă de funcții proprii ortonormalizate. Fie $\Psi_1, \Psi_2, \ldots, \Psi_j, \ldots$ această mulțime completă.

Deoarece funcția $G$ aparține aceluiași spațiu Hilbert, ea poate fi dezvoltată în raport cu funcțiile $\Psi_j$:

$$G = \sum_j C_j\Psi_j \tag{2.94}$$

Introducînd această extindere în cuația (2.93), rezultă că:

$$I = \sum_j \sum_{j'} C_j^* C_{j'} \int \Psi_j^* H\Psi_{j'} \mathrm{d}v \tag{2.95}$$

Ținînd seamă de ecuația (2.92), se obține:

$$I = \sum_j \sum_{j'} C_j^* C_{j'} E_j \int \Psi_j^* \Psi_{j'} \,\mathrm{d}v \tag{2.96}$$

Dar, funcțiile $\Psi_i$ constituie o mulțime ortonormalizată:

$$\int \Psi_j^* \Psi_{j'} \,\mathrm{d}v = \delta_{jj'} \tag{2.97}$$

în care $\delta_{jj'}$, reprezintă simbolul lui Kronecker, adică este egal cu unitatea pentru $j = j'$ și zero pentru $j \neq j'$. În final, ecuația (2.96) se reduce la:

$$I = \sum_j (C_j)^2 E_j \tag{2.98}$$

Deoarece $G$ este o funcție normalizată:

$$\sum_j C_j^2 = 1 \tag{2.99}$$

Deci:

$$E_1 = \sum_j C_j^2 E_1 \tag{2.100}$$

Scăzînd valoarea $E_1$ din ambii membri ai ecuației (2.98), se obține:

$$I - E_1 = \sum_j |C_j|^2 (E_j - E_1) \tag{2.101}$$

Deoarece $E_j$ este mai mare sau egală cu $E_1$ pentru toate valorile $j$ iar coeficienţii $C_j^2$ sînt toţi sau pozitivi sau zero, termenul drept al ecuaţiei (2.101) este pozitiv sau zero. De aceea :

$$I \geqslant E_1 \tag{2.102}$$

Am demonstrat că $I$ reprezintă întotdeauna o limită superioară pentru energia stării fundamentale $E_1$.

Această metodă stă la baza metodei variaţionale de calcul a valorilor aproximative pentru cel mai coborît nivel energetic al unui sistem. Dacă vom alege un număr de funcţii variaţionale $G_a$, $G_b$, $G_c$ ... şi vom calcula valorile $I_a$, $I_b$, $I_c$, ... corespunzătoare, fiecare din valorile lui $I$ va fi mai mare decît energia $E_1$, aşa încît valoarea cea mai coborîtă va fi cea mai apropiată de $E_1$, adică cea mai bună.

Revenind la funcţia $G_Z$(ecuaţia (2.91)) asociată cu starea fundamentală a atomului de heliu, va trebui calculată integrala variaţională. :

$$I_Z = \int G_Z^* H G_Z \, dv \tag{2.103}$$

în care $H$ reprezintă hamiltonianul exact (ce include şi repulsia coulombiană între electroni) şi va trebui căutată valoarea parametrului $Z$ care corespunde la cea mai mică valoare posibilă pentru $I_Z$. Expresia explicită a lui $I_Z$ este :

$$I_Z = \int N_Z^2 e^{-Zr_a/a_0} e^{-Zr_b/a_0} \left( -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta_a - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta_b + \frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{2e^2}{r_a} - \frac{2e^2}{r_b} \right) \times$$

$$\times N_Z^2 e^{-Zr_a/a_0} e^{-Zr_b/a_0} \, dv_a \, dv_b \tag{2.104}$$

Un calcul simplu conduce la :

$$I_Z = \frac{\pi^2 m e^4}{h^2} \left[ 4Z^2 + \left( \frac{5}{2} - 16 \right) Z \right] \tag{2.105}$$

Valoarea minimă pentru $I_Z$ se obţine cînd :

$$\frac{\partial I_Z}{\partial Z} = 0 \tag{2.106}$$

respectiv :

$$Z = 2 - \frac{5}{16} \tag{2.107}$$

Pentru această valoare a parametrului $Z$, integrala variaţională $I_Z$ ia valoarea de $-77$ eV. Aceasta reprezintă o estimare satisfăcătoare pentru energia stării fundamentale a atomului de heliu, diferenţa dintre această valoare şi cea experimentală fiind numai de 1,6 eV. Reise deci că introducerea parametrului $Z$ în orbitalul atomic permite o îmbunătăţire semnificativă a funcţiei de undă. Se poate spune că funcţia :

$$e^{-Zr/a_0}$$

cu $Z = 2 - (5/16)$, reprezintă un *orbital atomic îmbunătățit* pentru descrierea stării fundamentale a atomului de heliu.

Același procedeu poate fi extins și la alți atomi dar calculele devin greoaie. Exemple de astfel de calcule pot fi găsite în multe cărți [12]. Slater a descris un procedeu empiric de introducere a efectului de ecranare [13]. Acest procedeu nu va fi descris aici, fiind acum foarte rar folosit.

Trebuie reamintit însă, că pentru simplificarea calculului, Slater a înlocuit orbitalele de tip hidrogenoid cu alte funcții $\chi$, numite orbitale Slater și descrise de următoarea expresie :

$$\chi = r^{n-1}e^{-\xi r} \times \text{partea unghiulară în } \theta \text{ și } \varphi \qquad (2.108)$$

În articolul lui Slater, valorile $\xi$ au fost calculate prin reguli empirice, dar pot fi calculați și exponenți optimi folosind metoda variațională.

Dacă se consideră cîte o singură exponențială pentru fiecare orbital se obține *setul de bază minimal*. În principiu, nu există nici o limită a numărului de termeni considerați dacă sînt de simetrie corectă. Deseori, se folosește pentru reprezentarea fiecărui orbital atomic, o combinație de două funcții Slater $\chi$ cu exponenți puțin diferiți. Un astfel de set de bază se numește *un set de bază dublu zeta*. În tabelul 2.1 sînt date exemple pentru astfel de seturi de bază (cu excepția orbitalelor $d$, reprezentate de o singură funcție Slater).

*Tabelul 2.1*

Exponenți $\xi$ pentru atomii de carbon, azot și oxigen [14]

| Tipul | C | N | O |
|---|---|---|---|
| $1s\sigma$ | 5,304 | 6,213 | 7,165 |
| $1s\sigma$ | 8,383 | 9,268 | 10,614 |
| $2s\sigma$ | 1,269 | 1,468 | 1,601 |
| $2s\sigma$ | 1,856 | 2,242 | 2,589 |
| $2p\sigma$ | 1,287 | 1,528 | 1,651 |
| $2p\sigma$ | 2,853 | 3,337 | 3,675 |
| $3d\sigma$ | 1,895 | 1,935 | 2,103 |
| $2p\pi$ | 1,287 | 1,529 | 1,651 |
| $2p\pi$ | 2,836 | 3,337 | 3,675 |
| $3d\pi$ | 1,175 | 1,429 | 3,019 |

Trebuie reamintit că în cazul atomului de heliu valoarea optimă a parametrului variațional din ecuația (2.91), $Z$, conduce la o valoare a energiei stării fundamentale de 77 eV, valoarea experimentală fiind de 78,6 eV. Pentru a reduce și diferența rămasă, funcția de undă trebuie din nou îmbunătățită. Se poate considera că forma exponențială aleasă pentru funcția de undă nu este cea mai potrivită și se poate alege o funcție de tipul :

$$G = \varphi_1(M_a)\varphi_2(M_b) \qquad (2.109)$$

în care orbitalele $\varphi_1$ și $\varphi_2$ sînt funcții complet necunoscute, ce trebuie obținute prin metoda variațională. Pentru a calcula cele mai bune funcții de acest tip trebuie pornit de la următoarea expresie :

$$H\Psi = E\Psi \Leftrightarrow \delta\int \Psi^*(H-E)\Psi \mathrm{d}v = 0 \qquad (2.110)$$

Pentru a demonstra această relație trebuie obținută o altă formă pentru cel de-al doilea termen. Să considerăm o variație $\delta\Psi$ a funcției de undă. Integrala $J = \int \Psi^* (H - E)\, \Psi\, \mathrm{d}v$ devine :

$$J + \Delta J \int (\Psi^* + \delta\Psi^*) H - E(\Psi + \delta\Psi)\, \mathrm{d}v =$$

$$= J + \int \Psi^*(H - E)\, \delta\Psi\, \mathrm{d}v + \int \delta\Psi^*(H - E)\Psi\, \mathrm{d}v +$$

$$+ \int \delta\Psi^* (H - E)\delta\Psi\, \mathrm{d}v \tag{2.111}$$

Prima variație $\delta J$ este :

$$\delta J = \delta \int \Psi^*(H - E)\Psi \mathrm{d}v =$$

$$= \int \Psi^*(H - E)\delta\Psi\, \mathrm{d}v + \int \delta\Psi^*(H - E)\Psi \mathrm{d}v \tag{2.112}$$

Deoarece diferența $H - E$ reprezintă un operator hermitic, ultimii doi termeni din (2.112) sînt complex conjugați. De aceea, suma lor este dublul părții reale a unuia dintre ei :

$$\delta J = 2R \int \delta\Psi^*(H - E)\Psi\, \mathrm{d}v \tag{2.113}$$

Dacă condiția $(H - E)\Psi = 0$ este îndeplinită pe întreg spațiul, ecuația (2.113) arată că $\delta J$ este zero. Astfel este demonstrată implicația directă $\Rightarrow$ a ecuației (2.110). Pentru a demonstra și implicația reciprocă $\Leftarrow$ să presupunem că $\delta J$ este zero, dar $(H - E)\Psi$ nu se anulează în punctul M și este, de exemplu, pozitivă. Din motive de continuitate există o mică regiune $D$ în jurul lui M în care $(H - E)\Psi$ rămîne pozitivă. Vom putea scrie :

$$\delta J = \mathbf{2R}\int_D \delta\Psi^*(H - E)\Psi \mathrm{d}v + \mathbf{2R}\int_{\mathbb{R}^{3n} D} \delta\Psi^*(H - E)\Psi\, \mathrm{d}v \tag{2.114}$$

Deoarece $\delta\Psi^*$ reprezintă o variație arbitrară a lui $\Psi$, se poate alege o variație astfel încît :

$$\forall\ M \in D, \quad \delta\Psi^* > 0 \text{ și real}$$

$$\forall\ M \notin D, \quad \delta\Psi^* = 0$$

De aceea primul termen al celui de-al doilea membru al ecuației (2.114) va fi pozitiv, iar cel de-al doilea termen va fi zero. Urmează că $\delta J$ este pozitivă, ceea ce contrazice ipoteza făcută. De aceea, dacă $\delta J = 0$, $(H - E)\Psi$ se anulează în tot spațiul. Expresia (2.110) este complet demonstrată.

De aceea, pentru o soluție riguroasă a ecuației Schrödinger :

$$\delta \int \Psi^*(H - E)\Psi \mathrm{d}v = 0 \tag{2.115}$$

este tentantă alegerea funcțiilor aproximative în așa fel încît să satisfacă și ecuația (2.112). Orbitalele $\varphi_1$ și $\varphi_2$ din ecuația (2.109) vor trebui calculate ținînd seama și de această cerință. La prima vedere s-ar putea crede că se vor putea obține soluții exacte. Aceasta nu este adevărat, deoarece expresia (2.110) este valabilă numai cînd variația $\delta\Psi$ este aleasă complet arbitrar. Aceasta nu se realizează în cazul de față, deoarece funcția trebuie să rămînă exprimată ca un produs de două orbitale.

Să vedem ce se întîmplă cînd condiția (2.115) este aplicată funcției (2.109). Pentru simplificarea discuției se va presupune că orbitalele sînt descrise de funcții reale. Ecuația (2.115) se poate scrie sub forma :

$$\int \delta\Psi (H - E) \Psi \mathrm{d}v = 0 \tag{2.116}$$

Considerînd o variație $\delta\varphi_2$ a funcției $\varphi_2$, variația corespunzătoare a funcției $G$ este :

$$\delta G = \delta\varphi_2\varphi_1 \tag{2.117}$$

și ecuația (2.116) ne conduce la :

$$\int \delta\varphi_2\varphi_1(H - E)\varphi_1\varphi_2 \,\mathrm{d}v = 0 \tag{2.118}$$

Dacă se notează cu $h_i$ operatorul :

$$h_i = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_i - \frac{2e^2}{r_i} \tag{2.119}$$

hamiltonianul atomului de heliu devine :

$$H = h_a + h_b + \frac{e^2}{r_{ab}} \tag{2.120}$$

și ecuația (2.119) se poate scrie sub forma :

$$\int \delta\varphi_2 \left[ \int \varphi_1 \left( h_a + h_b + \frac{e^2}{r_{ab}} - E \right) \varphi_1\varphi_2 \,\mathrm{d}v_a \right] \mathrm{d}v_b = 0 \tag{2.121}$$

Întrucît $\delta\varphi_2$ reprezintă o variație arbitrară, este ușor de observat că expresia dintre paranteze trebuie să se anuleze.
Notînd :

$$e_1 = \int \varphi_1(\mathbf{M}_a)\, h_a \varphi_1(\mathbf{M}_a)\, \mathrm{d}v_a$$

ecuaţia (2.121) se reduce la :

$$\left[h_b + \int \varphi_1^2(M_a)\,\frac{e^2}{r_{ab}}\,dv_a\right]\varphi_2(M_b) = (E - e_1)\varphi_2(M_b) = \varepsilon_2\varphi_2(M_b) \qquad (2.122)$$

dacă se introduce notaţia $\varepsilon_2 = E - e_1$.

Ecuaţia (2.122) este *ecuaţia Hartree* [15] şi operatorul :

$$h_b^{SCF} = h_b + \int \varphi_1^2(M_a)\,\frac{e^2}{r_{ab}}\,dv_a \qquad (2.123)$$

reprezintă *operatorul cîmpului self consistent.*

Pornind de la o variaţie $\delta\varphi_1$ se observă că :

$$h_a^{SCF}\varphi_1(M_a) = \left[h_a + \int \varphi_2^2(M_b)\,\frac{e^2}{r_{ab}}\,dv_b\right]\varphi_1(M_a) = \varepsilon_1\varphi_1(M_a) \qquad (2.124)$$

Ecuaţiile (2.122) şi (2.124) trebuie rezolvate simultan folosind un procedeu iterativ. Funcţiile arbitrare $\varphi_1^0$ şi $\varphi_2^0$ sînt alese ca aproximaţie de ordinul zero : orbitalele atomice de tip hidrogenoid pot fi folosite ca astfel de funcţii.

Folosind aceste funcţii aproximative se pot construi operatorii self-consistenţi aproximativi $h_a^{0,SCF}$ şi $h_b^{0,SCF}$. Rezolvînd ecuaţiile :

$$h_a^{0,SCF}\varphi_1^{(1)} = \varepsilon_1^{(1)}\varphi_1^{(1)} \quad \text{şi} \quad h_b^{0,SCF}\varphi_2^{(1)} = \varepsilon_2^{(1)}\varphi_2^{(1)}$$

se obţin funcţiile aproximative de ordinul întîi cu ajutorul cărora se obţin noi operatori ai cîmpului selfconsistent. Procedeul se continuă pînă cînd diferenţa între funcţiile $\varphi^{(n)}$ şi funcţiile $\varphi^{(n+1)}$ devine suficient de mică.

Pentru reprezentarea atomului de heliu în starea fundamentală se foloseşte acelaşi orbital $\varphi_1$ de două ori. Funcţia $G$ devine :

$$G = \varphi_1(M_a)\,\varphi_1(M_b) \qquad (2.125)$$

Dacă se foloseşte procedeul iterativ descris anterior, valoarea finală obţinută pentru integrala variaţională :

$$I = \int G^* H G\,dv \qquad (2.126)$$

este 77,6 eV. Diferenţa rămasă între această valoare şi cea experimentală este de numai 1 eV. Se poate arăta uşor că aceasta este cea mai mică diferenţă posibilă, în cazul folosirii unei funcţii de undă aproximative exprimată ca un produs de două orbitale. *Funcţia de undă exactă nu este un astfel de produs. Diferenţa dintre energia Hartree şi energia experimentală este numită deseori energie de corelaţie.*

Funcţia $G$ dată în ecuaţia (2.125) este simetrică în raport cu permutarea celor două puncte $M_a$ şi $M_b$. De aceea este adecvată pentru a reprezenta o stare fizică. Funcţia Hartree este o funcţie spaţială adecvată, dacă acelaşi orbital este dublu folosit.

Dacă se folosesc două orbitale diferite $\varphi_1$ şi $\varphi_2$, produsul lor nu este nici simetric, nici antisimetric. Produsul va trebui multiplicat cu o funcţie de spin antisimetrică folosind operatorul de antisimetrizare (vezi paragraful 2.1.1).

Dacă, de exemplu, se alege funcţia de spin $\alpha(\omega_a)\,\alpha(\omega_b)$ se obţine funcţia :

$$G = \sum (-1)^P P\varphi_1(M_a)\ \varphi_2(M_b)\alpha(\omega_a)\alpha(\omega_b) \qquad (2.127)$$

şi procedeul variaţional trebuie aplicat acestei funcţii. Cînd procedeul selfconsistent se foloseşte cu astfel de determinanţi Slater, *metoda* se numeşte *Hartree-Fock*.

Să considerăm starea unui atom cu un număr par de electroni şi reprezentată de un determinant Slater în care fiecare orbital este dublu ocupat. (Funcţia se numeşte funcţia unui strat închis). Tehnica variaţională permite obţinerea determinantului Slater optim. Se arată uşor că cele mai bune orbitale reale sînt soluţiile ecuaţiilor :

$$h^{\text{SCF}}\varphi_k = [h^{"}_{\cdot} + 2\sum_j (2J_j - K_j)]\varphi_k = \varepsilon_k\varphi_k \qquad (2.128)$$

Acestea sînt *ecuaţiile Hartree-Fock*; operatorii coulombieni şi de schimb folosiţi se definesc sub forma :

$$J_j\varphi_k(M_a) = \left[\int \varphi_j^2(M_b)\frac{e^2}{r_{ab}}\,dv_b\right]\varphi_k(M_a) \qquad (2.129)$$

$$K_j\varphi_k(M_a) = \left[\int \varphi_j(M_b)\ \varphi_k(M_b)\frac{e^2}{r_{ab}}\,dv_b\right]\varphi_j(M_a) \qquad (2.130)$$

Deoarece operatorul $h^{\text{SCF}}$ conţine răspunsul căutat, setul de ecuaţii, cîte una pentru fiecare $\varphi_j$, se va rezolva iterativ.

Energia aproximativă a stării este :

$$I = 2\sum_k \varepsilon_k^N + \sum_{k<j}(2J_{kj} - K_{kj}) \qquad (2.131)$$

dacă :

$$\varepsilon_k^N = \int \varphi_k(M_a)\ h_a\varphi_k(M_a)\,dv_a \qquad (2.132)$$

$$J_{kj} = \int \varphi_k^2(M_b)\frac{e^2}{r_{ab}}\varphi_j^2(M_a)\,dv_b\,dv_a \qquad (2.133)$$

$$K_{kj} = \int \varphi_k(M_b)\ \varphi_j(M_b)\frac{e^2}{r_{ab}}\varphi_k(M_a)\ \varphi_j(M_a)\,dv_b dv_a \qquad (2.134)$$

Diferența dintre această energie și energia experimentală a fost numită *energie de corelație. Trebuie însă arătat că folosirea unui astfel de limbaj este periculoasă*, deoarece partea principală a corelației între pozițiile electronilor este introdusă în funcția Hartree-Fock de operatorul de antisimetrizare, fapt arătat anterior. *De aceea energia de corelație definită mai sus reprezintă numai o parte redusă a energiei totale de corelație.*

În încheierea acestui paragraf trebuie arătat că nu este absolut necesară folosirea fiecărui orbital de două ori, în funcția de undă aproximativă a atomului de heliu în stare fundamentală. Se poate considera și un determinant Slater construit pe două orbitale diferite $\varphi_1$ și $\varphi_2$. Acest procedeu se numește *procedeul Hartree-Fock nerestrictiv.* De fapt, această metodă nu este convenabilă din punctul de vedere al spinului, deoarece funcția de undă obținută nu este în mod necesar o funcție proprie a operatorului $\mathscr{S}^2$. De aceea este mai convenabilă proiecția funcției determinant pe subspațiul de simetrie corespunzător stării de interes. Dacă proiecția se face după încheierea procesului iterativ, tehnica este cunoscută sub numele de *metoda Hartree-Fock nerestrictivă proiectată*. Metoda se numește *metoda Hartree-Fock generalizată* [16] cînd proiecția se face înaintea aplicării tehnicii variaționale. Aplicarea metodei Hartree-Fock generalizate pentru starea fundamentală a atomului de heliu a condus la obținerea a 90% din „energia de corelație" [17]. Recent, s-a propus o simplificare a metodei în așa fel încît să se obțină o funcție aproximativă de tip Hartree-Fock nerestrictivă proiectată [18].

### 2.1.4. Aproximația LCAO, îmbunătățirea orbitalelor moleculare, metoda cîmpului selfconsistent pentru molecule

În paragraful 2.1.2 s-a arătat că este ușor de a extinde modelul electronului independent la molecule. De aceea, s-ar putea anticipa că procedeul de îmbunătățire a orbitalelor atomice poate fi folosit și pentru îmbunătățirea orbitalelor moleculare. În principiu acest lucru este adevărat, deși în practică nu este posibil. Înainte de a îmbunătăți orbitalele moleculare este necesară introducerea unei aproximații: aproximația LCAO (combinație lineară de orbitale atomice).

Să considerăm ecuația electronică pentru molecula ionică de hidrogen (ecuația (2.65)):

$$\left(-\frac{h^2\Delta}{8\pi^2 m}+\frac{e^2}{r_{AB}}-\frac{e^2}{r_A}-\frac{e^2}{r_B}\right)\varphi_j = U_j\varphi_j \qquad (2.135)$$

Am văzut (paragraful 1.22) că ecuația (2.135) a fost rezolvată riguros. Totuși, rezolvarea unei astfel de ecuații este dificilă și pentru molecule mai mari devine practic imposibilă, fiind necesară introducerea unei noi aproximații.

Să considerăm un punct M în vecinătatea nucleului A. În acest punct, potențialul $-e^2/r_A$ este mult mai important decît potențialul $-e^2/r_B$. Dacă acesta din urmă este neglijat, soluțiile ecuației (2.135) sînt funcțiile de undă $\Psi_A$ ale atomului de hidrogen centrat în punctul A. În

mod similar, lîngă B, funcţiile $\Phi_j$ vor fi analoge funcţiilor de undă $\Psi_B$ ale atomului de hidrogen situat în punctul B. De aceea este de încercat o funcţie aproximativă de tipul :

$$\varphi = a\Psi_A + b\Psi_B \tag{2.136}$$

în care $a$ şi $b$ sînt simpli coeficienţi.

Aceasta este aproximaţia LCAO. În cazul stării fundamentale se vor introduce funcţiile $Ks$ :

$$\varphi = aKs_A + bKs_B = a'e^{-r_A/a_0} + b'e^{-r_B/a_0} \tag{2.137}$$

Această funcţie conduce la o distanţă de echilibru $r_e = 1{,}32$ Å (în loc de 1,06 Å) şi la o energie electronică de disociere de 1,77 eV, mai mică cu aproximativ 1 eV decît cea experimentală, ceea ce arată că legătura chimică nu este reprezentată în mod adecvat [19].

Ca şi în cazul atomilor, trebuie introduşi în orbitalele atomice exponenţi variaţionali. Funcţia de undă $\varphi$ a stării fundamentale devine :

$$\varphi = a''e^{-\zeta r_A} + b''e^{-\zeta r_B} \tag{2.138}$$

şi exponentul $\zeta$ se calculează prin minimizarea integralei variaţionale :

$$I = \int \varphi^* H\varphi \, dv$$

Valoarea obţinută în acest caz pentru $r_e$ este 1,06 Å (chiar valoarea experimentală) iar energia de disociere atinge valoarea de 2,25 eV[20].

În continuare, o altă îmbunătăţire se obţine prin extinderea bazei de orbitale atomice, de exemplu prin introducerea orbitalelor $L$ :

$$\varphi = a'''Ks_A + b'''Lp_{z_A} + c'''Ks_B + d'''Lp_{z_B} \tag{2.139}$$

Energia de disociere corespunzătoare celei mai bune funcţii de acest tip este 2,73 eV [21], valoare foarte apropiată de rezultatul experimental.

În cazul unei molecule poliatomice trebuie combinat modelul electronului independent cu aproximaţia LCAO. Funcţia de undă moleculară $\Phi$ va fi aproximată printr-o combinaţie lineară de determinanţi Slater construiţi din spin-orbitale moleculare $\varphi$, iar orbitalele moleculare vor fi dezvoltate în raport cu orbitalele atomice $\chi$.

Dacă, în cadrul acestui formalism, se consideră o stare de strat închis şi se foloseşte metoda cîmpului selfconsistent, se obţin *ecuaţiile lui Roothaan* [22], pentru care s-au dat diferite demonstraţii riguroase [23]. O deducţie neriguroasă, dar uşor de înţeles, constă în următoarele : pentru simplificarea calculelor se consideră orbitale *reale*. Demonstraţia presupune valabilitatea ecuaţiilor Hartree-Fock (2.128) :

$$h^{SCF}\varphi_k = \varepsilon_k\varphi_k \tag{2.140}$$

Dacă se ţine seama de dezvoltarea orbitalelor moleculare în raport cu orbitalele atomice :

$$\varphi_k = \sum_l C_{kl}\chi_l \qquad (2.141)$$

se obţine uşor următoarea ecuaţie :

$$h^{\text{SCF}} \sum_l C_{kl}\chi_l = \varepsilon_k \sum_l C_{kl}\chi_l \qquad (2.142)$$

Dacă ambele părţi ale acestei ecuaţii sînt multiplicate, de exemplu cu $\chi_m$ şi se integrează peste tot domeniul spaţial :

$$\sum_l C_{kl} \int \chi_m h^{\text{SCF}} \chi_l \, dv = \varepsilon_k \sum_l C_{kl} \int \chi_m \chi_l \, dv \qquad (2.143)$$

Notînd :

$$h_{ml}^{\text{SCF}} = \int \chi_m h^{\text{SCF}} \chi_l \, dv \text{ şi } S_{ml} = \int \chi_m \chi_l \, dv \qquad (2.144)$$

ecuaţia (2.143) devine :

$$\sum_l C_{kl}(h_{ml}^{\text{SCF}} - \varepsilon_k S_{ml}) = 0 \qquad \text{pentru } m = 1,2, \ldots, n \qquad (2.145)$$

dacă baza conţine $n$ orbitale atomice diferite.

Sistemul de ecuaţii (2.145) se numeşte *sistem secular*. Deoarece el este un sistem de ecuaţii lineare şi omogene în raport cu coeficienţii $C_{kl}$, va avea soluţii netriviale numai dacă determinantul cu termenii $|h_{ml}^{\text{SCF}} - \varepsilon_k S_{ml}|$ se anulează.
Astfel :

$$\det|h_{ml}^{\text{SCF}} - \varepsilon_k S_{ml}| = 0 \qquad (2.146)$$

ceea ce reprezintă *ecuaţia seculară*. Determinantul considerat conţine $n$ linii şi $n$ coloane. În consecinţă ecuaţia (2.146) este o ecuaţie algebrică de gradul $n$ în $\varepsilon_k$. Rezolvarea ecuaţiei (2.146) va conduce la $n$ rădăcini care sînt valorile posibile pentru $\varepsilon_k$.

Dacă o valoare $\varepsilon_k$ obţinută prin rezolvarea ecuaţiei seculare se introduce în sistemul secular, rezultă, prin rezolvarea acestuia, setul de coeficienţi $C_{kl}$ care conduce la o formă explicită a orbitalului molecular corespunzător.

$$\varphi_k = \sum_l C_{kl}\chi_l$$

Considerînd expresia explicită a operatorului $h^{\text{SCF}}$ (ecuaţia (2.128)) se vede că pentru rezolvarea ecuaţiei seculare sînt necesare expresiile explicite pentru orbitalele moleculare, respectiv coeficienţii $C_{kl}$.

Totul pare un cerc vicios! Pentru a ieşi din el trebuie folosit, ca şi în cazul atomilor, un procedeu iterativ. Să considerăm exemplul simplu al moleculei LiH. Această moleculă conţine 4 electroni şi de aceea pentru descrierea stării fundamentale se vor folosi numai două orbitale moleculare, care vor conduce la patru spin-orbitale moleculare. Funcţia de undă aproximativă se poate scrie sub forma:

$$\Phi = \det \varphi_1(M_a)\, \overline{\varphi_1(M_b)}\, \varphi_2(M_c)\, \overline{\varphi_2(M_d)} \tag{2.147}$$

Calculul Hartree-Fock complet necesită rezolvarea ecuaţiei variaţionale:

$$\delta \int \Phi^* | H - U | \Phi \mathrm{d}v = 0 \tag{2.148}$$

Soluţia acestei ecuaţii va da *orbitalele moleculare optime.* Deoarece rezolvarea ecuaţiei (2.148) este dificilă, trebuie introdusă aproximaţia LCAO. Folosind un set minim de bază, orbitalul molecular poate fi dezvoltat în modul următor:

$$\varphi_k = C_{k1} Ks_{\mathrm{H}} + C_{k2} Ks_{\mathrm{Li}} + C_{k3} Ls_{\mathrm{Li}} \tag{2.149}$$

unde $Ks_{\mathrm{H}}$ reprezintă un orbital atomic îmbunătăţit asociat cu nivelul $K$ al atomului de hidrogen şi $Ks_{\mathrm{Li}}$ şi $Ls_{\mathrm{Li}}$ reprezintă orbitalele atomice îmbunătăţite asociate cu straturile $K$, respectiv $L$, ale atomului de litiu. Toate orbitalele atomice sînt, în acest caz, funcţii simple:

$$\chi_l = N_l \mathrm{e}^{-\zeta_l r} \tag{2.150}$$

$N_l$ fiind constantele de normare iar $\zeta_l$ exponenţii convenabili (vezi tabelul 2.1).

În linii mari procedeul ar putea consta din următoarele:

1) Alegerea unor anumite valori pentru coeficienţii $C_{kl}$. Pentru aceasta trebuie ţinut seamă de condiţia de ortonormalizare:

$$\int \varphi_k \varphi_{k'} \, \mathrm{d}v = \delta_{kk'} . \tag{2.151}$$

Coeficienţii $C$ trebuie să satisfacă cerinţele:

$$\sum_l \sum_{l'} C_{kl} C_{kl'} S_{ll'} = 1$$

$$\sum_l \sum_{l'} C_{1l} C_{2l'} S_{ll'} = 0 \tag{2.152}$$

2) Calculul tuturor integralelor atomice și construirea elementelor matriceale

$$h_{ml}^{\mathrm{SCF}} \quad \text{și} \quad S_{ml}$$

3) Rezolvarea *ecuației* seculare corespunzătoare și obținerea celor trei valori posibile $\varepsilon_k$.

4) Substituirea primelor două valori mai mici în *sistemul* secular și obținerea noilor coeficienți $C$.

5) Revenirea la punctul 1 și repetarea procedeului *pînă cînd* valorile $\varepsilon_k$ converg pînă la un anumit prag către o valoare staționară și considerarea în calcul a valorilor coeficienților $C$ corespunzători.

6) Calculul integralei variaționale:

$$U_1 = \int \Phi H \Phi \, \mathrm{d}v \tag{2.133}$$

care reprezintă valoarea aproximativă a energiei electronice totale a moleculei.

Trebuie arătat că, folosind procedeul cîmpului selfconsistent, energia totală $U$ nu mai este dată de suma energiilor orbitalelor $\varepsilon_k$:

$$U_1 \neq 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 \tag{2.134}$$

Relația de mai sus este valabilă numai în cadrul modelului electronului independent.

În mod evident, valorile $U_i$ obținute depind de pozițiile sarcinilor fixe ce înlocuiesc nucleele. Repetînd întregul proces pentru orice poziție a acestora, se obține o curbă ce arată valoarea distanței internucleare de echilibru $r_e$ și deci conformația nucleară a moleculei în stare fundamentală.

Procedeul poate fi extins și pentru stările cu strat deschis, și o serie de molecule de la $H_2$, la piridină, naftalină, adenină, guanină, timină ș. a. m. d., au fost tratate prin metoda cîmpului selfconsistent. În cazul de față nu se vor descrie toate rezultatele, deoarece au fost publicate în acest domeniu o serie de cărți excelente [24].

La cele prezentate trebuie adăugate anumite comentarii. În primul rînd, este evident că procedeul iterativ descris este greoi și durează mult — reprezintă tipul de problemă pentru care calculatoarele sînt bine adaptate. Biblioteca de programe Quantum Chemistry Program Exchange (Universitatea Indiana, Bloomington, Indiana, Statele Unite ale Americii) furnizează chimiștilor teoreticieni diferite programe de calcul prin metode selfconsistente.

În principiu nu sîntem obligați să folosim un set de bază minimal de orbitale atomice, deoarece cu cît baza este mai largă, cu atît rezultatele sînt mai bune. De exemplu, pentru descrierea stării fundamentale a moleculei de LiH se pot introduce orbitalele $L_{\mathrm{H}}$ și $M_{\mathrm{Li}}$, obținîndu-se un set de bază extins. În practică, mărimea setului de orbitale atomice este limitată de costul calculului.

În plus, nu este obligatorie folosirea orbitalelor Slater, fiind propuse şi alte tipuri de orbitale. De exemplu, funcţiile Gauss de forma $x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2}$ (în care $l$, $m$ şi $n$ sînt numere întregi) introduse de Boys [25] s-au dovedit foarte folositoare. S-au scris o serie de programe pentru calcule selfconsistente care calculează toate integralele între orbitale de tip Gauss şi rezolvă ecuaţiile Roothaan corespunzătoare. Principalul dezavantaj al funcţiilor Gauss constă în aceea că nu urmăresc îndeaproape forma orbitalului atomic. De aceea, pentru a înlocui un orbital Slater sînt necesare cîteva funcţii Gauss. Totuşi, deoarece calculul integralelor între funcţii Gauss este foarte simplu, este deseori convenabilă folosirea unor astfel de funcţii.

Principala problemă rămîne alegerea exponenţilor $\alpha$, fapt discutat de Huzinaga [26]. Să considerăm, de exemplu, atomul de carbon. Minimizînd energia atomului de carbon în stare fundamentală $^3P$, Huzinaga a găsit că orbitalul $2s$ poate fi reprezentat de combinaţia lineară de funcţii Gauss din tabelul 2.2. Totuşi, orbitalele atomice cele mai bune

*Tabelul 2.2*

Exponenţii Huzinaga şi coeficienţii orbitalului $2s$

| Funcţie | Exponent | Coeficienţi |
|---|---|---|
| 1 | 9470 | −0,0001 |
| 2 | 1397 | −0,00076 |
| 3 | 307,5 | −0,00418 |
| 4 | 85,54 | −0,01701 |
| 5 | 26,91 | −0,05399 |
| 6 | 9,41 | −0,12134 |
| 7 | 3,50 | −0,17554 |
| 8 | 1,068 | 0,08502 |
| 9 | 0,400 | 0,60689 |
| 10 | 0,135 | 0,43809 |

pentru calculul unei funcţii moleculare nu sînt aceleaşi cu cele mai bune orbitale pentru descrierea atomilor. De aceea, ar fi riguros necesar să se optimizeze exponenţii şi coeficienţii pentru molecule şi pentru orice distanţă internucleară, ceea ce însă este prea costisitor. Clementi şi Davis au sugerat un compromis [27]. Ei consideră că, exceptînd o regiune mică lîngă nucleu, funcţia $2s$ este bine reprezentată de funcţiile $\beta_8$, $\beta_9$ şi $\beta_{10}$ şi folosesc în locul celor 10 funcţii $\beta$, două :

$$\gamma = 0{,}08502\beta_8 + 0{,}60689\beta_9$$

şi

$$\delta = \beta_{10}$$

Un procedeu analog a fost folosit pentru descrierea altor orbitale atomice. Cînd funcţiile Gauss sînt înlocuite prin combinaţii liniare fixe ale lor (de exemplu, $\gamma$) setul de bază obţinut se numeşte ***set de bază contractat.***

Un alt procedeu, puțin diferit, de folosire a orbitalelor Gauss constă în înlocuirea orbitalelor Slater prin combinații de funcții Gauss fitate prin metoda celor mai mici pătrate [28]. Dacă se folosește o bază de funcții Gauss extinsă, conformația nucleară calculată pentru molecule mici concordă cu rezultatele experimentale.

Pentru molecula de apă, Neumann și Moskowitz [29] au găsit un unghi HOH de 105° (valoarea experimentală fiind 104°30′), o distanță interatomică OH de 1,8 u.a. (valoarea experimentală 1,81) și o energie electronică de −76,0596 u.a. (valoarea experimentală −76,481). Aceste rezultate sînt tipice. Diferența între energia teoretică și cea experimentală este în general mai mică de 1%, chiar dacă se folosește un set de bază minimal.

Pentru molecule mai mari, calculul conformației nucleare devine greoi; de aceea, în aceste cazuri trebuie folosită geometria experimentală, dacă se cunoaște, sau, dacă aceasta nu se cunoaște, trebuie făcute anumite presupuneri asupra ei.

Odată obținută funcția de undă, poate fi calculată orice proprietate observabilă prin evaluarea integralei:

$$\int \Psi^* A_{op} \Psi \mathrm{d}v$$

în care $\Psi$ reprezintă funcția de undă iar $A_{op}$ operatorul asociat cu proprietatea considerată.

Pentru molecula de apă s-au calculat densitatea de sarcină [30], proprietățile magnetice [31], polarizabilitățile [32], constanta de cuplaj de cuadripol [31], constantele de forță [31], afinitățile pentru proton [33], energiile tranzițiilor electronice [34], tăriile oscilatorilor [34] și potențialul de ionizare [35]. Concordanța între valorile teoretice și datele experimentale este satisfăcătoare, dar precizia calculelor depinde foarte mult de natura proprietății calculate.

Să considerăm, de exemplu, momentul de dipol care reprezintă un test sensibil al funcției de undă. Tabelul 2.3 permite compararea valorilor calculate cu rezultatele experimentale.

*Tabelul 2.3*

Valori teoretice și experimentale pentru momente de dipol (D)

| Molecula | calculat | experimental |
|---|---|---|
| $NH_3$ | 1,81[36] | 1,47[37] |
| $BH_3NH_3$ | 5,79[36] | 4,9 |
| CNH | 2,11[38] | 2,95[37] |

Pentru a permite calculul anumitor proprietăți particulare s-au propus procedee simplificatoare. Astfel, metoda uzuală de calcul al energiei de ionizare constă în calculul energiei moleculei, energiei ionului cores-

punzător şi a diferenţei dintre aceste energii. S-a arătat, însă (teorema lui Koopman [39]), că energiile $\varepsilon_k$ asociate cu orbitalele SCF pentru o stare dată a moleculei reprezintă aproximaţii ale energiilor de ionizare pentru această stare. În tabelul 2.4 se compară energiile orbitalelor şi potenţialele de ionizare determinate prin spectroscopie fotoelectronică.

*Tabelul 2.4*

Potenţialele fotoelectronice de ionizare şi energiile orbitalelor moleculare

| Molecula | Orbitalul | Energia (eV) | Potenţialul de ionizare (eV) |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | $1\sigma_g$ | 16,18 | 15,88 |
| HF | $1\pi$ | 17,69 | 16,06 |
| CO | $4\sigma$ | 21,87 | 19,72 |
| | $5\sigma$ | 15,09 | 14,01 |
| $N_2$ | $3\sigma_g$ | 17,28 | 16,96 |
| $O_2$ | $3\sigma_g$ | 20,02 | 20,12 |

Se observă o concordanţă satisfăcătoare. Diferenţele între rezultatele experimentale şi cele teoretice au cel puţin două origini. În primul rînd, orbitalele cele mai bune asociate cu ionul nu sînt aceleaşi cu cele din moleculă. În al doilea rînd, energia de corelaţie a ionului nu este aceeaşi cu cea a moleculei. Pericolele generate de aplicarea fără discriminare a teoremei lui Koopman sînt discutate de Richards şi Horsley [40]. Un procedeu analog, bazat pe noţiunea de orbitale virtuale, a fost propus pentru calculul energiilor de excitare.

### 2.1.5. Interacţia configuraţională

Să considerăm un sistem (atom sau moleculă) reprezentat printr-un model în care nucleele au fost înlocuite prin sarcini electrice fixe. Considerînd ecuaţia Schrödinger corespunzătoare acestui sistem:

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.155}$$

modelul electronului independent asociază ecuaţia:

$$H^0\Phi = E\Phi \tag{2.156}$$

Soluţiile ecuaţiei (2.156) sînt produse de orbitale atomice sau moleculare; dar, pentru a ţine seama de spinul electronic şi de principiul Pauli trebuie introduşi determinanţi Slater sau combinaţii liniare de astfel de determinanţi. O anumită alegere de orbitale se numeşte configuraţie şi diferitele combinaţii liniare de determinanţi Slater generate de această alegere conduc la funcţii de undă aproximative asociate cu stările atomice sau moleculare „ce aparţin configuraţiei considerate".

Orbitalele pot fi îmbunătățite și am învățat cum se realizează aceasta. Totuși, chiar la folosirea celor mai bune orbitale, rămîne o mică diferență între energia calculată și cea experimentală, așa-numita energie de corelație (practic de ordinul 1 %). Deși această diferență este mică, dacă ne interesează energia electronică totală, ea are totuși un efect important în calculul unor proprietăți ca energiile de atomizare și izomerizare. În anumite cazuri, aproximația cîmpului selfconsistent conduce la rezultate slabe, chiar și pentru predicții calitative. Astfel, unul din primele calcule efectuate folosind o bază extinsă [41] pentru molecula $F_2$ arată că energia Hartree-Fock a moleculei se găsește cu mai mult de 1 eV deasupra energiei celor doi atomi de fluor, conducînd la concluzia greșită că molecula de $F_2$ este instabilă.

În general, o astfel de diferență introduce o eroare semnificativă în calculul tuturor proprietăților nestaționare, deoarece, deși funcția aproximativă poate fi satisfăcătoare din punct de vedere energetic, ea este însă departe de funcția de undă exactă din spațiul Hilbert.

De aceea, este necesară o nouă îmbunătățire. Dintre diferitele căi încercate în acest scop, una constă în presupunerea că setul infinit de produse de orbitale care satisfac ecuația (2.156) formează o bază în spațiul Hilbert. În acest fel, o soluție $\Psi$ exactă poate fi dezvoltată în raport cu astfel de produse :

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^{j=\infty} C_{ij}\Phi_j \tag{2.157}$$

Dacă se ține seama și de spin, funcția de undă exactă ce include și spinul va fi dezvoltată în raport cu combinațiile liniare de determinanți Slater.

În practică, nu este posibilă introducerea unui set infinit de configurații. Baza folosită se trunchiază și de aceea nu se pot obține decît funcții de undă aproximative. *Aceasta este metoda interacției configuraționale (CI).*

Să considerăm, ca exemplu, atomul de heliu și să presupunem că se introduc în calcul primele două configurații $(1s)^2$ și $(1s)(2s)$. Dacă se urmăresc stările de singlet, funcțiile de undă aproximative se scriu sub forma :

$$G_i = C_{i1} \sum_P (-1)^P P1s1s[\alpha(\omega_a)\beta(\omega_b) - \beta(\omega_a)\alpha(\omega_b)] + \\ + C_{i2} \sum_P (-1)^P P1s2s[\alpha(\omega_a)\beta(\omega_b) - \beta(\omega_a)\alpha(\omega_b)] \tag{2.158}$$

Din această ecuație se pot calcula „cele mai bune valori" pentru $C_{i1}$ și $C_{i2}$, aceasta fiind o problemă variațională.

Este utilă rezolvarea acestei probleme într-un cadru mai larg. Să considerăm o funcție de variație $G_1$, care reprezintă suma a $n$ funcții liniare independente $\chi_1, \chi_2, \ldots, \chi_n$ cu coeficienți nedeterminați $C_1, \ldots, C_n$:

$$G = \sum_{j=1}^{j=n} C_j\chi_j \tag{2.159}$$

Integrala variațională $I$ devine :

$$I = \frac{\int G^*HG\mathrm{d}v}{\int G^*G\,\mathrm{d}v} = \frac{\sum_{j,j'} C_j^* C_{j'} \int \chi_j^* H \chi_{j'}\,\mathrm{d}v}{\sum_{j,j'} C_j^* C_{j'} \int \chi_j^* \chi_{j'}\,\mathrm{d}v} \quad (2.160)$$

Notînd :

$$H_{jj'} = \int \chi_j^* H \chi_{j'}\,\mathrm{d}v$$

$$S_{jj'} = \int \chi_j^* \chi_{j'}\,\mathrm{d}v \quad (2.161)$$

este ușor de observat că :

$$I \sum_{j,j'} C_j C_{j'} S_{jj'} = \sum_{j,j'} C_j C_{j'} H_{jj'} \quad (2.162)$$

în care, pentru simplificarea formalismului, se consideră coeficienții $C_j$ reali. Pentru a determina valorile $C_j$ care minimizează pe $I$, se diferențiază în raport cu fiecare $C_j$ ;

$$\frac{\partial I}{\partial C_{j'}} + 2I\sum_j C_j S_{jj'} = 2\sum_j C_j H_{jj'}, \qquad j' = 1. \ldots, n \quad (2.163)$$

Condiția de minim este :

$$\frac{\partial I}{\partial C_{j'}} = 0 \text{ pentru } j' = 1, 2, \ldots, n, \ldots \quad (2.164)$$

De aceea ecuația (2.163) se reduce la :

$$\sum_j C_j(IS_{jj'} - H_{jj'}) = 0, \qquad j' = 1, \ldots, n \quad (2.165)$$

Acesta formează un set de $n$ ecuații lineare, omogene și simultane, de $n$ variabile independente $C_j$. Acest set de ecuații se numește ***sistem secular***. Un astfel de sistem prezintă soluții diferite de cele triviale numai dacă determinantul coeficienților se anulează :

$$\det(IS_{jj'} - H_{jj'}) = \begin{vmatrix} IS_{11}-H_{11} & IS_{12}-H_{12} & \ldots & IS_{1n}-H_{1n} \\ IS_{21}-H_{21} & IS_{22}-H_{22} & \ldots & IS_{2n}-H_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ IS_{n1}-H_{n1} & IS_{n2}-H_{n2} & \ldots & IS_{nn}-H_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.166)$$

Aceasta este ecuația seculară și reprezintă o ecuație algebrică cu $n$ rădăcini :

$$I_1, I_2, \ldots, I_n$$

Substituind cea mai mică rădăcină $I_1$ în sistemul secular, se obține, prin rezolvarea acestuia, setul de coeficienți :

$$C_{11}, C_{12}, \ldots, C_{1n}$$

care corespund valorii celei mai mici posibile pentru $I$, și deci (conform teoremei lui Eckart) valorii lui $I$ care conduce la cea mai bună aproximație a energiei stării fundamentale $E_i$.
Funcția :

$$G_1 = \sum_j C_{1j}\chi_j$$

poate fi considerată ca o aproximație a funcției $\Psi_1$. Mai mult, McDonald [42] a demonstrat că celelalte rădăcini, $I_2, I_3, \ldots, I_n$, reprezintă limitele superioare pentru $E_2, E_3, \ldots$, respectiv $E_n$. Astfel, fiecare valoare $I_j$ reprezintă aproximația unui anumit nivel energetic al moleculei sau atomului considerat, în timp ce funcția $G_i$, obținută folosind coeficienții $C_{ij}$ corespunzători este o aproximație a funcției de undă $\Psi_i$.

În mod evident, calitatea aproximației obținute depinde de numărul configurațiilor introduse, și anume cu cît numărul acestora este mai mare cu atît rezultatele sînt mai bune. Gradul de precizie al calculului este mai mult legat de prețul calculului, deoarece calculatoarele electronice sînt absolut necesare pentru astfel de calcule greoaie.

Se poate reduce numărul de configurații necesar pentru a obține o anumită precizie, îmbunătățind configurațiile (respectiv orbitalele) înainte de a aplica tehnica variațională. O altă posibilitate constă în a determina simultan atît cele mai bune orbitale, cît și cei mai buni coeficienți ai configurațiilor. Aceasta reprezintă *metoda Hartree-Fock multiconfigurațională* [43] dar deoarece formalismul metodei este destul de complicat el nu va fi analizat aici.

Au fost propuse de asemenea multe procedee tehnice pentru micșorarea timpului de calcul. Detalii interesante în această privință sînt conținute în cartea lui Schaeffer [44]. Conceptul de orbitale naturale [45] oferă o abordare practică pentru calculul funcției CI.

Funcția monoelectronică de densitate :

$$\rho = n\int \Psi^*(M_a, M_b, \ldots, M_n)\, \Psi(M_a, M_b, \ldots, M_n)\, dv_b \ldots dv_n \qquad (2.164)$$

poate fi scrisă sub forma :

$$\rho = \sum_k \sum_{k'} a_{kk'}\varphi_k^*\varphi_{k'} \qquad (2.168)$$

dacă diferitele funcții $\Phi_j$ sînt construite pe un set de orbitale $\varphi_k$. Coeficienții $a_{kk'}$, reprezintă elementele *matricei de densitate* de ordinul întîi. *Orbitalele naturale* sînt orbitalele care reduc această matrice la forma ei diagonală.

Hagstrom și Shull [46] au arătat că numărul configurațiilor importante este semnificativ redus dacă se folosesc orbitale naturale. Pornind de la acest punct de vedere, Bender și Davidson [47] au propus o metodă

*iterativă de orbitale naturale*. Se alege un set de configurații, se execută un calcul *CI* și se diagonalizează matricea densității pentru a se obține orbitalele naturale. Folosind baza alcătuită de aceste orbitale naturale se execută un nou calcul *CI* obținîndu-se în general o valoare mai joasă a energiei. Procesul iterativ se repetă pînă cînd energia atinge un minim.

A mai fost sugerat și un alt procedeu iterativ interesant. Acesta se numește CIPSI [48] și evită calculul orbitalelor naturale. Se diagonalizează o matrice *CI* redusă la un subspațiu $S$ de determinanți ce interacționează puternic. Vectorul propriu al acestei matrice ce corespunde la funcția de undă dorită este perturbat de determinanți care nu aparțin subspațiului $S$. Cel mai important dintre acești determinanți se adaugă lui $S$ și procedeul complet se repetă.

## 2.2. Metode ce presupun localizarea electronilor, funcții eveniment, matematizarea conceptului de legătură chimică

### 2.2.1. Analiza unei funcții de undă exacte în raport cu noțiunea de loje; eveniment determinant; matematizarea conceptului de legătură și proprietățile aditive ale moleculelor

Fiind acum familiarizați cu diferitele procedee de calcul al unor funcții de undă precise, este posibil a da un sens exact *conceptului de legătură*.

Să considerăm o funcție moleculară *exactă* :

$$\Psi(M_1, \omega_1, M_2, \omega_2, \ldots, M_n, \omega_n, t)$$

asociată cu o moleculă dată sau cu un atom cu $n$ electroni. Să considerăm de asemenea, o împărțire *arbitrară* a spațiului tridimensional $\mathbb{R}^3$ în $p$ volume $v_i$ care nu se suprapun. Dacă se notează cu $L$ ansamblul volumelor $v_i$ se poate scrie :

$$\mathscr{L} = \{v_i\} \quad \text{și} \quad \mathbb{R}^3 = \cup\, v_i$$

$$v_i \cap v_j = \frac{1}{2}\, \delta_{ij}\, (\text{măs } v_i + \text{măs } v_j) \tag{2.169}$$

Să considerăm și o partiție arbitrară $\pi$ a întregului $n$ în $p$ întregi:

$$\alpha + \beta + \ldots + \eta + \ldots + \eta' + \ldots + \nu = n \tag{2.170}$$

Un eveniment fizic $\lambda$ caracterizat de o anumită aplicare a ansamblului $L$ pe ansamblul $\pi$, constă în găsirea a $\alpha$ electroni în $v_A$, $\beta$ electroni în $v_B$ și $\nu$ electroni în $v_P$. Această aplicație se poate simboliza în felul următor :

$$\varepsilon\lambda = \begin{Bmatrix} v_A, v_B, \ldots, v_H, \ldots, v_K, \ldots, v_P \\ \alpha, \beta, \ldots, \eta, \ldots, \eta', \ldots, \nu \end{Bmatrix} \tag{2.171}$$

Ca un caz foarte simplu să considerăm atomul de heliu :

$$n = 2$$

Să considerăm partiția spațiului în două volume $v_A$ și $v_B$. Există trei evenimente posibile :

a) Cei doi electroni se găsesc în $v_A$. Aplicația $\varepsilon_1$ este :

$$\varepsilon_1 = \begin{Bmatrix} v_A, & v_B \\ 2, & 0 \end{Bmatrix}$$

b) Cei doi electroni se găsesc în $v_B$ :

$$\varepsilon_2 = \begin{Bmatrix} v_A, & v_B \\ 0, & 2 \end{Bmatrix}$$

c) Un electron se găsește în $v_A$ iar celălalt în $v_B$ :

$$\varepsilon_3 = \begin{Bmatrix} v_A, & v_B \\ 1, & 1 \end{Bmatrix}$$

Valoarea medie a oricărei proprietăți reprezentate de operatorul $\Omega$ se poate scrie sub forma :

$$\overline{\Omega} = \int_{v_A+v_B+\ldots+v_P} dv_1 \ldots \int_{v_A+v_B+\ldots+v_P} dv_2 \ldots \int_{v_A+v_B+\ldots+v_P} dv_n \, \Psi^*\Omega\Psi \quad (2.172)$$

Mărimea $\Omega_\lambda$ se poate defini ca :

$$\overline{\Omega}_\lambda = N_\lambda \int_{v_A} dv_1 \ldots dv_\alpha \ldots \int_{v_B} dv_\xi \ldots dv_{\xi+\eta-1} \ldots \int dv_{n-\nu} \ldots dv_n \, \Psi^*\Omega\Psi \quad (2.173)$$

în care $N_\lambda$ este numărul integralelor echivalente care rezultă din permutarea variabilelor și care se consideră drept contribuția evenimentului $\lambda$ la valoarea medie $\overline{\Omega}$. Se poate ușor observa că :

$$\overline{\Omega} = \sum_\lambda \Omega_\lambda \quad (2.174)$$

În cazul particular în care $\Omega = 1$, contribuția $\Omega_\lambda$ reprezintă *probabilitatea de apariție, $p_\lambda$, a evenimentului* $\lambda$. În acest caz :

$$\overline{\Omega} = 1 = \sum_\lambda p_\lambda \quad (2.175)$$

Revenind la atomul de heliu :

$$\overline{\Omega} = \int_{v_A+v_B} dv_1 \int_{v_A+v_B} dv_2 \Psi^* \Omega \overline{\Psi} = \int_{v_A} dv_1 \int_{v_A} dv_2 \, \Psi^* \Omega \overline{\Psi} =$$

$$+ \int_{v_B} dv_1 \int_{v_B} dv_2 \Psi^* \Omega \Psi + 2 \int_{v_A} dv_1 \int_{v_B} dv_2 \Psi^* \Omega \Psi \qquad (2.176)$$

$$\Omega_1 = \int_{v_A} dv_1 \int_{v_A} dv_2 \, \Psi^* \Omega \Psi \qquad (2.177)$$

$$\Omega_2 = \int_{v_B} dv_1 \int_{v_B} dv_2 \Psi^* \Omega \Psi \qquad (2.178)$$

$$\Omega_3 = 2 \int_{v_A} dv_1 \int_{v_B} dv_2 \, \Psi^* \Omega \Psi \qquad (2.179)$$

Multe din formulele de mai sus devin evidente dacă se înțelege că diferitele evenimente reprezintă o împărțire a spațiului de configurație în volume care nu se suprapun.

În continuare, este utilă și partiția operatorului $\Omega$. Dacă acesta este un operator bielectronic :

$$\Omega = \sum_i \Omega_i + \sum_{i<j} \Omega_{ij} \qquad (2.180)$$

vom considera partiția :

$$\Omega = \sum_H \Omega^H + \sum_{H<H'} \Omega^{H,H'} \qquad (2.181)$$

în care :

$$\Omega^H = \sum_{i \in \eta} \Omega_i \qquad (2.182)$$

$$\Omega^{H,H'} = \sum_{i \in \eta < j \in \eta'} \Omega_{ij} \qquad (2.183)$$

Trebuie înțeles că $i \in \eta$ implică :

$$\xi \leqslant i \leqslant \xi + \eta - 1$$

(vezi ecuația (2.173)). Punînd :

$$\overline{\Omega}_\lambda^H = N' \int_{v_A} dv_1 \ldots dv_\alpha \ldots \int_{v_H} dv_\xi \ldots dv_{\xi+\eta-1} \ldots \times$$

$$\times \int dv_{n-\nu} \ldots dv_n \, \Psi^*(\Omega^H + \Omega^{H,H'}) \, \Psi \qquad (2.184)$$

și :

$$\overline{\Omega}_{\lambda}^{H,H'} = N'' \int_{v_{A}} dv_1 \ldots dv_{\alpha} \ldots \int_{v_{H}} dv\xi \ldots dv_{\xi+\eta-1} \ldots \times$$

$$\times \int dv_{n-\nu} \ldots dv_n \, \Psi^* \Omega^{H,H'} \Psi \tag{2.185}$$

este ușor de observat că :

$$\overline{\Omega}_{\lambda} = \sum_{H} \overline{\Omega}_{\lambda}^{H} + \sum_{H<H'} \overline{\Omega}_{\lambda}^{H,H'} \tag{2.186}$$

*De aceea, $\overline{\Omega}_{\lambda}^{H}$ poate fi considerat drept contribuția volumului H și evenimentului λ la valoarea medie $\overline{\Omega}_{\lambda}$ și $\overline{\Omega}_{\lambda}^{H,H'}$ contribuția la valoarea medie $\overline{\Omega}$, a ambelor volume H și H' și a evenimentului λ.*

Combinînd ecuațiile (2.186) și (2.174) se observă că :

$$\overline{\Omega} = \sum_{\lambda} \left( \sum_{H} \overline{\Omega}_{\lambda}^{H} + \sum_{H<H'} \overline{\Omega}_{\lambda}^{H,H'} \right) = \sum_{H} \left( \sum_{\lambda} \overline{\Omega}_{\lambda}^{H} \right) + \sum_{H<H'} \left( \sum_{\lambda} \overline{\Omega}_{\lambda}^{H,H'} \right) \tag{2.187}$$

*Această ecuație reprezintă o bază excelentă de analiză a originii proprietăților aditive ale moleculelor.* Ecuația (2.187) se reduce la :

$$\bar{\Omega} = \sum_{H} \left( \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^{H} \right)$$

pentru operatorii monoelectronici.

Considerînd din nou cazul heliului și alegînd drept operator Ω hamiltonianul :

$$H = T_1 - \frac{2e^2}{r_1} + T_2 - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \tag{2.188}$$

observăm că, de exemplu, contribuția volumului $v_A$ la energia totală asociată cu cel de-al treilea eveniment este :

$$H_3^{A} = \int_{v_A} dv_1 \int_{v_B} dv_2 \Psi^* \left( T_1 - \frac{2e^2}{r_1} \right) \Psi \tag{2.189}$$

Pentru același eveniment, contribuțiile simultane ale volumelor A și B sînt :

$$H_3^{A,B} = \int_{v_A} dv_1 \int_{v_B} dv_2 \Psi^* \frac{e^2}{r_{12}} \Psi \tag{2.190}$$

Deşi formalismul prezentat este valabil pentru orice partiţie arbitrară a spaţiului, partiţiile nu sînt echivalente din punct de vedere fizic. În paragraful 1.2 s-a stabilit că este interesant de ales, dacă se poate, partiţia care aduce cantitatea maximă de informaţie asupra localizabilităţii electronilor. Funcţia lipsă de informaţie $I$, asociată cu setul de probabilităţi $p_\lambda$ este dată de ecuaţia :

$$I = \sum_\lambda p_\lambda \log_2 p_\lambda^{-1} \tag{2.191}$$

Mai mult,

$$\sum_\lambda p_\lambda = 1 \tag{2.192}$$

Dacă toate evenimentele au probabilităţi identice, lipsa de informaţie are valoarea maximă :

$$I_M = \log_2 q$$

în care $q$ este numărul de evenimente. Shannon [49] introduce *lipsa de informaţie relativă*, $I_r$ :

$$I_r = \frac{I}{I_M} \tag{2.193}$$

Prin minimizarea funcţiei $I_r$ se poate obţine (dacă există) partiţia spaţiului care aduce cantitatea maximă de informaţie asupra localizabilităţii electronilor. *Partiţia corespunzătoare reprezintă partiţia cea mai bună în loje a spaţiului asociat cu un atom sau o moleculă în starea considerată.* De aceea, se poate exprima *caracterul de localizare* $L$ al oricărei partiţii a spaţiului prin relaţia :

$$L = 1 - I_r \tag{2.194}$$

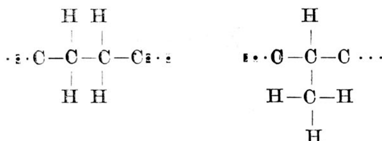
*Valoarea lui $L$ asociată cu cea mai bună partiţie în loje reprezintă gradul de localizare al stării considerate.*

În general, nu este uşor de a obţine cea mai bună partiţie în loje, după cum nu este posibil a demonstra existenţa ei. În practică, totuşi, simetria sistemului electronic sugerează o partiţie convenabilă, după cum s-a arătat în paragraful 1.23, prin rezolvarea problemei pentru atomul de heliu în stare fundamentală.

Proprietatea funcţiei $I_r$ este aceea că, atunci cînd atinge un minim, există un eveniment care are o probabilitate mult mai mare ca a celorlalte evenimente. Acesta este evenimentul determinant.

*S-a arătat că diferitele volume $v_A$, $v_B$, . . . ., $v_H$, . . ., $v_P$ ce caracterizează partiţia optimă în loje corespund corpurilor atomice, legăturilor localizate sau delocalizate, perechilor neparticipante etc. Partiţia optimă în loje reprezintă o matematizare a intuiţiei chimice.* Ecuaţia (2.187) face posibilă separarea oricărei proprietăţi moleculare în contribuţii asociate cu corpuri atomice, legături, perechi neparticipante etc. şi (dacă proprietatea este

bielectronică) în contribuţii reprezentînd termenii de interacţie asociaţi cu diferite perechi din volumele menţionate. Pentru a arăta eficienţa acestei metode, o vom folosi în scopul obţinerii unei relaţii generale pentru energiile de izomerizare ale hidrocarburilor saturate. Să considerăm o hidrocarbură normală şi izoderivatul corespunzător :



Astfel de molecule conţin lojele corpurilor atomice ale atomilor de carbon şi lojele legăturilor localizate C—C şi C—H. În calculul energiei trebuie introduse contribuţiile corpurilor atomice :

$$\gamma_C = \sum_\lambda H_\lambda^C \qquad (2.195)$$

contribuţiile diferitelor legături :

$$\gamma_{CC} = \sum_\lambda H_\lambda^{CC} \quad \text{şi} \quad \gamma_{CH} = \sum_\lambda H_\lambda^{CH} \qquad (2.196)$$

şi termenii de interacţie de tipul :

$$\gamma_{CC,CH} = \sum_\lambda H_\lambda^{CC,CH} \qquad (2.197)$$

Vom presupune că termenii analogi sînt egali. De exemplu, toate valorile $\gamma_C$ se vor considera egale. Mai mult, vom lua în consideraţie numai termenii de interacţie între lojele de legătură ce pornesc de la acelaşi corp atomic, interacţiile scăzînd cu distanţa.

Cu aceste aproximaţii, energia fragmentului de hidrocarbură normală reprezentat mai sus devine :

$$E_n = 4\gamma_C + 3\gamma_{CC} + 4\gamma_{CH} + 4\gamma_{C,CH} + 4\gamma_{C,CC} + \\ + 8\gamma_{CC,CH} + 2\gamma_{CH,CH} + 2\gamma_{CC,CC} \qquad (2.198)$$

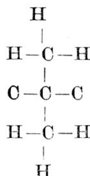
Pentru izoalcanul reprezentat, energia analoagă este :

$$E_i = 4\gamma_C + 3\gamma_{CC} + 4\gamma_{CH} + 4\gamma_{C,CH} + 4\gamma_{C,CC} + \\ + 6\gamma_{CC,CH} + 3\gamma_{CH,CH} + 3\gamma_{CC,CC} \qquad (2.199)$$

Energia de izomerizare este :

$$\Delta E = E_i - E_n = \gamma_{CH,CH} + \gamma_{CC,CC} - 2\gamma_{CC,CH}$$

Această energie nu trebuie să depindă de lungimea lanțului. Datele experimentale sînt în acord cu acest rezultat, energia de izomerizare (hid. normală → forma izo) pentru toate parafinele fiind aproximativ de 1,7 kcal mol$^{-1}$. În același mod se poate arăta că energia de izomerizare $\Delta E'$ a unei hidrocarburi normale în derivatul 2,2-dimetil :



este :

$$\Delta E' = 3(\gamma_{CC,CC} + \gamma_{CH,CH} - 2\gamma_{CC,CH}) \tag{2.200}$$

De aceea :

$$\Delta E' = 3\Delta E \tag{2.201}$$

Încă odată, datele experimentale sprijină această concluzie, deoarece energia experimentală este de :

$$4{,}7 \text{ kcalmol}^{-1}$$

Aceleași rezultate au fost obținute anterior de Brown [50] dar în cadrul unei aproximații LCBO grosiere. Cele prezentate arată că rezultatele rămân valabile și în cadrul unei analize mai elaborate.

În încheierea acestui paragraf trebuie introdusă și noțiunea de *funcție eveniment*. Funcția $\Psi_\lambda$, care reprezintă funcția exactă $\Psi$ a stării în care $\alpha$ puncte sînt în $v_A$, $\beta$ în $v_B$, ..., $\nu$ în $v_P$ se numește funcție eveniment asociată cu evenimentul $\lambda$. Este evident că :

$$\Psi = \sum_{\lambda} \Psi_\lambda \tag{2.202}$$

*Funcția de undă exactă este suma tuturor funcțiilor eveniment posibile.*

Se poate folosi de asemenea și funcția eveniment normalizată, definită ca :

$$\varphi_\lambda = N_\lambda \Psi_\lambda \tag{2.203}$$

în care :

$$N_\lambda = \frac{\varepsilon_\lambda}{\sqrt{(P_\lambda)}} \quad \text{și} \quad |\varepsilon_\lambda|^2 = 1$$

Ecuaţia (2.202) devine :

$$\Psi = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} \sqrt{(P_{\lambda})} \varphi_{\lambda} \tag{2.204}$$

Funcţiile even iment nu sînt continue la frontiera dintre loje. Este posibil să exprimăm diferitele contribuţii introduse anterior în raport cu $\Psi_{\lambda}$ sau cu $\varphi_{\lambda}$ dar, pentru a evita problema discontinuităţii, integrarea trebuie efectuată pe volume *deschise.*

Trebuie remarcat că în definiţia unui eveniment este uşor de introdus spinul. Un eveniment va corespunde unei anumite distribuţii a electronilor, cu o anumită organizare de spin, în loje.

### 2.2.2. Analiza funcţiilor de undă aproximative în raport cu conceptul de loje ; orbitalele moleculare cele mai localizate, „dimensiunea" unui electron ; legături covalente şi dative

Formalismul descris în paragraful 2.2.1 este general şi se aplică oricărei funcţii de undă. El este valabil nu numai pentru o funcţie de undă exactă, dar şi pentru oricare funcţie de undă aproximativă. În principiu nu mai trebuie adăugat nimic în privinţa acestor funcţii. În practică, lucrurile stau diferit, deoarece anumite funcţii de undă aproximative permit obţinerea informaţiilor asupra unei bune împărţiri a moleculei în loje printr-un procedeu foarte simplu.

În această categorie se încadrează funcţiile de undă exprimate simplu ca un singur determinant Slater.

Înainte de a trece mai departe, este necesară introducerea unui nou concept matematic. Un set de funcţii normalizate $f_i$, definite pe un spaţiu dat, se consideră localizat cu o precizie $\varepsilon$ într-un ansamblu de volume $V_i$ ce nu se intersectează, dacă :

$$\int_{V_i} f_i^* f_i \mathrm{d}v \geqslant 1 - \varepsilon \tag{2.205}$$

Să considerăm un sistem bielectronic reprezentat de funcţia :

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \varphi_1(\mathrm{M})\, \varphi_2(\mathrm{M'}) \tag{2.206}$$

în care $\varphi_1$ şi $\varphi_2$ sînt localizate, în $V_1$ şi respectiv $V_2$ cu precizia $\varepsilon$. Probabilitatea $P_{12}$ de a găsi electronul 1 în $V_1$ şi electronul 2 în $V_2$ este :

$$P_{12} = \int_{V_1} \mathrm{d}v_{\mathrm{M}} \int_{V_2} |\Phi|^2 \mathrm{d}v_{\mathrm{M'}} = \frac{1}{2}\int_{V_1} \varphi_1^*(\mathrm{M})\, \varphi_1(\mathrm{M})\mathrm{d}v_{\mathrm{M}} \int_{V_2} \varphi_2^*(\mathrm{M'})\, \varphi_2(\mathrm{M'})\mathrm{d}v_{\mathrm{M'}} +$$

$$+ \frac{1}{2}\int_{V_1} \varphi_2^*(\mathrm{M})\varphi_2(\mathrm{M})\, \mathrm{d}v_{\mathrm{M}} \int_{V_2} \varphi_2^*(\mathrm{M'})\varphi_2(\mathrm{M'})\mathrm{d}v'_{\mathrm{M}} -$$

$$- \int_{V_1} \varphi_1^*(\mathrm{M})\varphi_2(\mathrm{M})\, \mathrm{d}v_{\mathrm{M}} \int_{V_2} \varphi_1^*(\mathrm{M'})\varphi_2(\mathrm{M'})\mathrm{d}v_{\mathrm{M'}} \tag{2.207}$$

Deoarece:

$$\int \varphi_1^* \varphi_2 \, dv = 0 \quad \text{și} \quad \int_{V_1} \varphi_1^* \varphi_2 \, dv = -\int_{V_2} \varphi_1^* \varphi_2 \, dv \tag{2.208}$$

atunci:

$$P_{12} = \frac{1}{2} \int_{V_1} \varphi_1^* \varphi_1 \, dv \int_{V_2} \varphi_2^* \varphi_2 \, dv + \frac{1}{2} \int_{V_1} \varphi_2^* \varphi_2 \, dv \int_{V_2} \varphi_1^* \varphi_1 \, dv + \left| \int_{V_1} \varphi_1^* \varphi_2 \right| dv^2 \tag{2.209}$$

Ultimii doi termeni din ecuația (2.209) sînt pozitivi; de aceea:

$$P_{12} \geqslant \frac{1}{2} \int_{V_1} \varphi_1^* \varphi_1 \, dv \int_{V_2} \varphi_2^* \varphi_2 \, dv \geqslant \frac{1}{2} (1 - \varepsilon)^2 \tag{2.210}$$

În final, probabilitatea $P$ de a găsi simultan un electron în $V_1$ și celălalt în $V_2$ este:

$$P = P_{12} + P_{21} \geqslant (1 - \varepsilon)^2 \tag{2.211}$$

Dacă orbitalele $\varphi$ sînt bine localizate, $\varepsilon$ este mic, $P$ are o valoare mare, starea corespunde unui eveniment determinant, funcția lipsă de informație va avea o valoare mică, iar $V_1$ și $V_2$ vor corespunde unei bune împărțiri a spațiului de loje. *Dacă o funcție de undă este exprimată în raport cu funcții bine localizate, volumele în care acestea sînt localizate corespund unei bune împărțiri în loje.* Vom reveni asupra acestui punct mai tîrziu.

Orbitalele moleculare obținute prin rezolvarea ecuațiilor lui Roothaan nu sînt în general bine localizate. Totuși, ele se pot transforma ușor în orbitale mai localizate. Se știe că un determinant de tipul:

$$\Phi = \det \varphi_1 \varphi_2 \tag{2.212}$$

nu se modifică dacă funcțiile $\varphi$ se înlocuiesc cu funcțiile $f$ obținute din $\varphi$ printr-o transformare unitară de tipul:

$$f_i = \sum_j T_{ij} \varphi_j, \tag{2.213}$$

De aceea:

$$\det f_1 f_2 = \det \varphi_1 \varphi_2 = \Phi \tag{2.214}$$

Trebuie găsită transformarea $T$ care conduce la *orbitalele f cel mai puternic localizate*. Din punctul de vedere al aproximației lojelor, procedeul cel mai adecvat de găsire a orbitalelor celor mai localizate ar fi de a căuta

transformarea $T$ care să minimizeze produsul diferitelor $\int |f_i||f_i|\, dv$, deoarece se poate arăta [51] că dacă toate integralele $\int |f_i||f_i|\, dv$ sînt mici :

$$\exists \{V_i\}, \quad V_i \cap V_j = \varnothing,\ i \neq j, \qquad \forall i \int f_i^* f_i \, dv \approx 1$$

Din nefericire, acest criteriu nu a fost folosit. Brion și Daudel [52] au sugerat un criteriu folosit în mod curent, de minimizare a energiei de schimb [53]. Foster și Boys [54] au propus un alt criteriu care constă în maximizarea distanțelor între centrele de sarcină ale diferitelor orbitale.

Am văzut că unul din avantajele teoriei lojelor constă în aceea că oferă o imagine asupra spațiului necesar unui electron în diferite părți ale unei molecule. Pentru a obține această informație se va împărți volumul unei loje la numărul mediu de electroni din acea loje. Totuși, acest procedeu nu este valabil pentru lojele superficiale deoarece ele tind către infinit. Conform lui Robb, Haines și Csizmadia [55], spațiul ocupat de un electron într-o loje dată poate fi reprezentat de volumul unei sfere de rază egală cu rădăcina pătratică medie a distanței dintre electron și centrul de greutate al lojei. Dacă $V$ reprezintă loja, spațiul $v$ al unui electron în această lojă este :

$$v = \frac{4}{3}\pi \left| \int_V dv_{M_1} \int_{R^{3(n-1)}} \Psi^* r_{M_1}^2 \Psi \, dv_2\, dv_3 \ldots dv_n \right|^{3/2} \tag{2.215}$$

în care $r_{M_1}$ reprezintă distanța dintre punctul $M_1$ și centrul de greutate al lojei $V$.

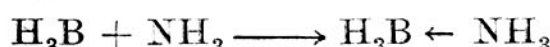
Dacă funcția $\Psi$ se aproximează printr-un singur determinant Slater exprimat în raport cu orbitale bine localizate, expresia (2.215) se reduce aproximativ la :

$$v = \frac{4}{3}\pi \left( \int_V \varphi^* r_M^2 \varphi \, dv_M \right)^{3/2} \tag{2.216}$$

în care $\varphi$ reprezintă orbitalul localizat în loja $V$.

Robb, Haines și Csizmadia au calculat multe „dimensiuni" ale electronului. Ei au observat, de exemplu, că dimensiunea unui electron (reprezentată prin valoarea medie $r_M^2$) în loja bielectronică de legătură a moleculei de amoniac este de 2,052 u.a. Pentru un electron al perechii neparticipante în aceeași moleculă dimensiunea atinge valoarea de 2,505 u.a. Acest rezultat este în concordanță foarte bună cu modelele date de Gillespie [56].

Teoria lojelor a fost folosită recent pentru găsirea unui criteriu de a distinge între legături covalente și dative. Criteriul clasic care permite o astfel de distincție se bazează pe mecanismul posibil de formare a legăturii. Se spune, de exemplu, că o legătură bielectronică este dativă dacă rezultă dintr-o pereche neparticipantă, dată de unul din atomi și împărțită de ambii atomi. Un astfel de mecanism este presupus din punct de vedere clasic pentru borazan :



$$H_3B + NH_3 \longrightarrow H_3B \leftarrow NH_3$$

În multe cazuri se pot accepta cîteva mecanisme pentru formarea aceleiași legături, ceea ce conduce la concluzii diferite asupra naturii legăturii. Mai mult, relația între natura unei legături și mecanismul ei de formare nu este în mod necesar directă, deoarece o anumită reorganizare a densității electronice poate să aibă loc ca urmare a formării legăturii. Nu este evident faptul că legătura trebuie să păstreze „amintirea" formării ei.

Din toate aceste motive, este mai bine să se caute un criteriu bazat pe structura reală a moleculelor. Un astfel de criteriu a fost propus de Daudel și Veillard [57]. *Se spune că o loje bielectronică corespunde unei legături covalente dacă legătura este formată între două grupuri de loje ce conțin aceeași sarcină totală $+e$ în timpul evenimentului determinant. Urmînd același criteriu, loja corespunde unei legături dative dacă sarcinile totale ale celor două loje sînt, respectiv, 0 și $+2e$ pentru evenimentul determinant (pentru o moleculă neciclică).*

Aslangul și colaboratorii [58] au determinat partiții bune în loje pentru borazan $H_3B \leftarrow NH_3$ și aminoboran $H_2B{-}NH_2$, calculînd funcții de undă SCF și căutînd orbitalele cele mai puternic localizate. Ei au găsit că centrul de greutate al orbitalului localizat BN se găsește întotdeauna între mijlocul legăturii și nucleul de azot, dar la distanța de 0,59 u.a. și 0.45 u.a de mijlocul legăturii pentru borazan și, respectiv, aminoboran. După cum era de așteptat, legătura dativă BN este mai polară decît legătura covalentă, dar direcția momentului de dipol $B \twoheadrightarrow N$ este *opusă* direcției determinate clasic de săgeata $H_3B \leftarrow NH_3$. Reiese din aceasta că săgeata trebuie interpretată ca o indicație a transferului de electron în timpul formării legăturii conform mecanismului clasic și nu ca adevăratul moment de dipol al legăturii.

### 2.2.3. Împărțirea în loje, punct de plecare în calculul funcțiilor de undă elaborate

Conceptul de loje a fost introdus pentru a analiza funcții de undă cunoscute. Totuși, el poate fi folosit și pentru a construi funcții de undă elaborate.

Să presupunem că avem o anumită imagine asupra topologiei unei bune împărțiri în loje, această informație reprezentînd un punct de plecare convenabil. O astfel de informație poate proveni din cunoașterea unei funcții de undă calculată anterior și poate fi anticipată pentru o moleculă mai mare prin analogie cu rezultate anterioare obținute pentru molecule mai mici din aceeași familie.

Mai mult, multe determinări experimentale pot fi interpretate în raport cu lojele. De exemplu, anumite distanțe interatomice pot fi asociate cu prezența unei singure legături localizate. Am văzut (paragraful 1.2.6) că o astfel de legătură corespunde unei loje bielectronice localizate.

Să presupunem, de exemplu, că figura 1.18 reprezintă topologia unei bune partiții în loje pentru un sistem de 16 electroni conținînd cele patru nuclee A, B, C și D. Ecuația (2.204) sugerează pentru reprezentarea moleculei alegerea unei funcții variaționale de tipul :

$$\Psi = \sum_{\lambda} C_\lambda \Phi_\lambda \tag{2.217}$$

Dacă, de exemplu, în cadrul evenimentului determinant există cîte doi electroni în fiecare loje a corpurilor atomice, doi electroni în loja perechii neparticipante adiacentă corpului atomic A, doi electroni în loja de legătură localizată între A și B și patru electroni în loja legăturii delocalizate extinsă, peste cele trei corpuri atomice B, C și D, funcția de undă spațială asociată cu acest eveniment se poate scrie sub forma :

$$\Upsilon_1 = A(1,2)B(3,4)C(5,6)D(7,8)\ P(9,10)L_{AB}(11,12)$$
$$L_{BCD}(13,\ 14,\ 15,\ 16). \tag{2.218}$$

Diferitele funcții A, B, C, ..., $L$ se numesc funcții loje [59]. Pentru a ține seama de spin și de principiul lui Pauli, funcția eveniment corespunzătoare va trebui scrisă sub forma :

$$\Phi_1 = \sum_P (-1)^P \Upsilon_1 \sigma \tag{2.219}$$

în care $\sigma$ reprezintă o funcție de spin convenabilă. Urmînd un astfel de procedeu se poate asocia o funcție eveniment fiecărui eveniment și se poate obține o expresie mai explicită a ecuației (2.217).

Coeficienții $C_\lambda$ din ecuația (2.217) și diferitele funcții loje pot fi calculați, în principiu, prin rezolvarea ecuației variaționale uzuale :

$$\delta \int \Psi^* (H - U) \Psi \, dv = 0 \tag{2.220}$$

aceasta fiind o generalizare a procedeului Hartree-Fock.

În principiu, funcțiile loje trebuie să fie localizate în lojele corespunzătoare. Totuși, deoarece ecuația (2.217) trebuie înțeleasă numai ca un punct de plecare în construirea unei familii variaționale de funcții, vom putea calcula funcțiile loje numai în scopul satisfacerii condițiilor de ortogonalitate. În acest caz nu este necesară cunoașterea frontierelor lojelor.

Din punct de vedere practic, este utilă dezvoltarea diferitelor funcții loje în raport cu funcții monoelectronice (orbitale atomice sau gaussiene). Vom scrie, de exemplu :

$$L_{BCD} = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l S_{ijkl} \chi_i(13)\chi_j(14)\chi_k(15)\chi_l(16) \tag{2.221}$$

Procedeul variațional va da coeficienții $S_{ijkl}$ și, în consecință, funcția $L_{BCD}$.

Multe procedee clasice de calcul al funcțiilor de undă iau în considerație numai evenimentul determinant și le neglijează pe celelalte. Funcția variațională se reduce la :

$$\Psi = \Phi_1 = \sum_P (-1)^P P \Upsilon_1 \sigma \tag{2.222}$$

Vom analiza în continuare diferite metode specifice ce derivă din ecuația (2.222).

### 2.2.3.1. Cazul atomului

Să considerăm atomul de heliu în stare fundamentală. Cea mai bună partiție în loje constă dintr-o sferă (loja bielectronică $K$) și din restul spațiului (loja bielectronică $L$). Funcția de undă corespunzătoare este deci :

$$\Psi = \sum_{P} (-1)^{p} PK(1,2) L(3,4)$$

dacă toate evenimentele, cu excepția celui determinant, sînt neglijate. Ludeña și Amzel [60], calculînd funcțiile loje complet localizate, au găsit o energie de −14, 58 u.a. (ceva mai bună decît cea Hartree-Fock, de −14,56 u.a.), valoarea experimentală fiind de −14,667 u.a. Diverși autori au folosit funcții loje bielectronice incomplet localizate, denumite *geminali*. Geminalii pot fi calculați pentru a satisface condiția de *ortogonalitate mai slabă* :

$$\int K(1,2)\, L(1,2)\, dv_1\, dv_2 = 0 \qquad (2.223)$$

sau *condiția de ortogonalitate mai puternică* :

$$\int K(1,2)\, L(1,3)\, dv_1 = 0 \qquad (2.224)$$

Dacă nu se impune nici o condiție de ortogonalitate, geminalii se numesc *geminali liberi* [61]. Tabelul 2.5 prezintă cîteva rezultate. Se poate vedea că toate metodele dau rezultate satisfăcătoare. Calitatea funcției de undă depinde în principal de numărul de funcții monoelectronice introduse în dezvoltarea funcțiilor loje bielectronice.

Se vede ușor că, dacă dezvoltarea se reduce la un singur termen :

$$K(1,2) = 1s(1)\, 1s(2)$$

$$L(1,2) = 2s(1)\, 2s(2)$$

și funcțiile $1s$ și $2s$ sînt calculate prin tehnica variațională, funcția de undă se reduce la o funcție Hartree-Fock.

*Tabelul 2.5*

Energia stării fundamentale a atomului de beriliu

| Metoda | Energia (u.a.) | Bibliografie |
|---|---|---|
| Geminali ortogonalizați | −14,611 | [62] |
| | −14,657 | [63] |
| Geminali liberi | −14,621 | [62] |
| | −14,650 | [64] |
| Funcții loje total localizate | −14,58 | [60] |
| Valoarea experimentală | −14,667 | |

Trebuie remarcat că, în cazul în care funcțiile loje nu sînt total localizate, *funcția de undă include și configurații electronice ce corespund evenimentelor nedeterminante*. Aceasta se datorește acoperirii ce apare între funcțiile loje, o acoperire introducînd (de exemplu) o probabilitate diferită de zero de a găsi patru electroni în loja $K$.

**2.2.3.2. Reprezentarea corpurilor atomice și a perechilor neparticipante**

S-a văzut (paragraful 1.2.5) că este ușor de obținut o imagine asupra topologiei celei mai bune împărțiri a atomilor în loje. De aceea, se poate scrie funcția loje asociată cu corpurile atomice într-o moleculă. O loje $K$ este reprezentată în general printr-un geminal. Într-o aproximație grosieră, se poate înlocui geminalul prin primul termen din dezvoltarea în raport cu funcțiile monoelectronice. Funcția loje $K$ se reduce în acest caz la :

$$K(1, 2) = 1s(1)1s(2)$$

O pereche neparticipantă este de obicei reprezentată tot printr-un geminal. Dacă dorim să reducem expresia lui la un singur termen, trebuie ales acest termen în așa fel încît să umplem spațiul lojei. Orbitalele uzuale $s$, $p_0$, $p_{\pm 1}$ nu sînt convenabile : primul prezintă o simetrie sferică, al doilea este localizat în vecinătatea axei $z$, iar celelalte sînt în principal localizate lîngă un plan (paragraful 1.2.1). Totuși, transformările unitare fac posibilă obținerea unor orbitale dirijate (direcționate) în spațiu.

De obicei, expresiile orbitalelor dirijate se dau în raport cu funcțiile $s$, $p_x$, $p_y$, $p_z$ care formează o bază echivalentă cu $s$, $p_0$, $p_{\pm 1}$ dar conțin numai funcții reale. Trebuie reamintite relațiile :

$$\begin{aligned} p_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{+1} + p_{-1}) = R(r)\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta\cos\varphi \\ p_y &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(p_{+1} - p_{-1}) = R(r)\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta\sin\varphi \end{aligned} \tag{2.225}$$

Folosind această bază se pot construi următoarele trei seturi de *orbitale hibride* care prezintă proprietăți interesante de dirijare în spațiu :

$$\text{Orbitale digonale :} \quad \begin{cases} d_1 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x) \\ d_2 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x) \end{cases} \tag{2.226}$$

$$\text{Orbitale trigonale}: \begin{cases} t_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} p_x \\ t_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x + \frac{1}{\sqrt{2}} p_y \\ t_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \frac{1}{\sqrt{6}} p_y \end{cases} \quad (2.227)$$

$$\text{Orbitale tetraedrice}: \begin{cases} te_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\ te_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \\ te_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \\ te_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z) \end{cases} \quad (2.228)$$

Cele două orbitale hibride $d_1$ şi $d_2$ sînt localizate în apropierea axei $x$, primul fiind localizat în principal în lungul părţii pozitive a acestei axe iar celălalt în lungul părţii negative.

Cei trei hibrizi $t_1$, $t_2$, $t_3$ prezintă valorile maxime în planul $xy$, primul fiind îndreptat către direcţia pozitivă a axei $x$, iar ceilalţi doi fiind îndreptaţi în lungul unor direcţii ce formează un unghi de 120° cu axa $x$.

Hibrizii tetragonali, $te_1$, $te_2$, $te_3$, $te_4$ sînt îndreptaţi către vîrfurile unui tetraedru regulat centrat în originea sistemului de coordonate, primul hibrid fiind îndreptat în lungul direcţiei $x = y = z$.

Să presupunem că dorim să reprezentăm perechea neparticipantă a $NH_3$. Deoarece există patru loje bielectronice în jurul corpului atomic $K$ al acestei molecule (paragraful 1.2.6), trebuie consideraţi hibrizii tetraedrici construiţi folosind baza $2s$, $2p_x$, $2p_y$ şi $2p_z$. Dacă axa lojei perechii neparticipante coincide cu direcţia $x = y = z$, se poate reprezenta această loje simplu cu funcţia :

$$P(1, 2) = te_1(1)te_1(2)$$

#### 2.2.3.3. Reprezentarea legăturilor localizate

O loje de legătură bielectronică localizată este de obicei reprezentată de un geminal. De aceea, moleculele pentru care o bună împărţire în loje conţine loje $K$, loje bielectronice localizate de legătură şi loje ale perechilor neparticipante, sînt reprezentate în mod convenabil printr-o funcţie de undă construită pe geminali ortogonalizaţi. Un astfel de procedeu a fost folosit de Ahlrichs şi Kutzelnigg [65] în studiul moleculelor LiH, $BeH_2$, $BH_3$ şi $CH_4$. În cazul Li rezultatele sînt de o mare precizie. În celelalte cazuri,

rezultatele nu sînt așa de spectaculoase, dar metoda oferă, cu un mic efort în plus, o îmbunătățire semnificativă față de modelul electronului independent, atît ca scop în sine cît și ca punct de plecare pentru calcule mai exacte.

În reprezentarea legăturilor aproximativ localizate vom folosi, de asemenea, orbitalele hibride. Revenind la molecula de $NH_3$, este convenabil de a reprezenta una din lojele de legătură prin combinația liniară

$$\lambda te_2 + \mu h_2$$

în care $h_2$ reprezintă orbitalul $1s$ al atomului de hidrogen ce contribuie la legătura NH în lungul direcției axei funcției $te_2$, iar $\lambda$ și $\mu$ sînt coeficienți variaționali. În consecință, o funcție de undă foarte simplă ce poate reprezenta molecula $NH_3$ va fi :

$$\begin{aligned}\Psi = \sum_P (-1)^P P 1s(1)\, 1s(2) te_1(3)\, te_1(4) \times \\ [\lambda te_2(5) + \mu h_2(5)][\lambda te_2(6) + \mu h_2(6)][\lambda te_3(7) + \mu h_3(7)] \times \\ \times [\lambda te_3(8) + \mu h_3(8)][\lambda te_4(9) + \mu h_4(9)] \times \\ \times [\lambda te_4(10) + \mu h_4(10)]. \qquad (2.229)\end{aligned}$$

Cu o astfel de funcție simplă trebuie calculat numai raportul $\lambda/\mu$. Calculul variațional este deci foarte scurt.

În mod evident, se pot folosi și combinații mai complicate de hibrizi. Klessinger și Mc Weeny [66] au folosit următoarele funcții loje :

$$L_{CH} = \{ah(1)h(2) + bte(1)te(2) + C[h(1)te(2) + te(1)h(2)]\} \qquad (2.230)$$

Calculul variațional conduce la o energie de $-53{,}48$ eV, ceva mai bună decît cea obținută prin rezolvarea ecuațiilor lui Roothaan, care totuși sînt și mai greu de rezolvat.

*Reiese deci, că este avantajos să se considere localizabilitatea electronilor. În acest mod este posibil de a obține foarte rapid funcții simple dar satisfăcătoare sau funcții foarte elaborate cu un preț redus.*

Urmînd indicația dată de Frost [67], Barthelat și Durand [68] au calculat o funcție de undă pentru molecula de metan, în care lojele legăturilor CH sînt reprezentate prin funcții Gauss simple :

$$\Psi = \sum_P (-1)^P P K(1,2) \chi_1(3)\chi_1(4)\chi_2(5)\chi_2(6)\chi_3(7)\chi_3(8)\chi_4(9)\chi_4(10) \quad (2.231)$$

*Tabelul 2.6*

Energia metanului în funcție de lungimea legăturii $d_{CH}$

| $d_{CH}$(Å) | $\alpha_{opt}$ | $\frac{Cg_{opt}}{CH}$ | $U_{min}$(u.a.) | Virial $\left(-\frac{E}{T}\right)$ |
|---|---|---|---|---|
| 1,00 | 0,39 | 0,604 | −38,182 | 0,98 |
| 1,05 | 0,37 | 0,601 | −38,222 | 1 |
| 1,093 | 0,356 | 0,597 | −38,237 | 1,008 |
| 1,15 | 0,337 | 0,593 | −38,235 | 1,02 |
| 1,20 | 0,320 | 0,587 | −38,216 | 1,03 |

Energia $U$ se minimizează în raport cu exponentul $\alpha$ din funcțiile Gauss și cu pozițiile centrelor de greutate $g$ ale acestor funcții considerate pe direcțiile nucleelor CH. În tabelul 2.6 se arată în ce mod energia depinde de distanța internucleară CH. Se observă că energia atinge un minim pentru :

$$d_{CH} = 1{,}093 \text{ Å}$$

Această valoare este identică cu cea experimentală. Se observă, deci, că această funcție simplă este capabilă să conducă la o conformație nucleară reală a moleculelor.

#### 2.2.3.4. Reprezentarea legăturilor delocalizate

Să considerăm, de exemplu, cazul moleculei de diboran $B_2H_6$, discutat în paragraful 1.2.6. Această moleculă conține două loje bielectronice delocalizate pe un corp atomic de hidrogen și cele două corpuri atomice de bor. Una din cele două funcții loje poate fi dezvoltată ca :

$$L_{B_1HB_2} = \sum_{i,j} s_{ij}\chi_i(1)\chi_j(2) \tag{2.232}$$

funcțiile $\chi$ reprezentînd o bază de funcții monoelectronice.

Pentru simplificarea calculelor se pot selecționa anumiți termeni mai importanți din această dezvoltare, considerînd un produs de orbitale moleculare :

$$L_{B_1HB_2} = \varphi(1)\varphi(2) \tag{2.233}$$

orbitalul molecular $\varphi$ fiind considerat ca o combinație liniară de orbitale atomice :

$$\varphi = a\chi_{B_1} + b\chi_H + c\chi_{B_2} \tag{2.234}$$

Cu această aproximație $L_{B_1HB_2}$ se reduce la :

$$L_{B_1HB_2} = a^2\chi_{B_1}(1)\chi_{B_1}(2) + b^2\chi_H(1)\chi_H(2) + c^2\chi_{B_2}(1)\chi_{B_2}(2) + \\ + ab[\chi_{B_1}(1)\chi_H(2) + \chi_H(1)\chi_{B_1}(2)] + ac[\chi_{B_1}(1)\chi_{B_2}(2) + \\ + \chi_{B_2}(1)\chi_{B_1}(2)] + bc[\chi_H(1)\chi_{B_2}(2) + \chi_{B_2}(1)\chi_H(2)] \tag{2.235}$$

Este evident că al doilea membru al ecuației (2.235) reprezintă un caz particular al dezvoltării (2.232), coeficienții $s_{ij}$ fiind corelați prin anumite relații particulare. Ca și în cazul anterior, în ecuația (2.235) pot fi introduși hibrizi convenabil aleși.

În linii mari procedeul ar putea fi :

1) Estimarea topologiei unei bune partiții în loje și a naturii evenimentului determinant. Cunoașterea frontierelor lojelor nu este necesară.

2) Asocierea unei funcții loje fiecărei loje, numărul de puncte în această funcție reprezentînd numărul de electroni ce se găsesc în loje în timpul evenimentului determinant.

3) Dezvoltarea fiecărei funcții loje în raport cu o bază de funcții monoelectronice (orbitale atomice, funcții gauss). Dacă nu sînt necesare funcții de undă elaborate, dezvoltarea se poate reduce la un număr mic de termeni aleși astfel încît să umple partea din spațiu asociată aproximativ cu această loje. Pentru atingerea acestui scop sînt folositoare orbitalele hibride.

4) Scrierea funcției de undă totale ca produs de funcții loje, luînd în considerare funcția de spin și principiul lui Pauli.

5) Calculul prin procedeul variațional al diferiților parametri : coeficienții dezvoltării și eventual exponenții funcțiilor de bază.

Tehnica funcțiilor de grup dată de McWeeny prezintă un mod particular de a efectua calculul [69]. *O caracteristică interesantă rezidă în faptul că o funcție loje obținută pentru o moleculă dată poate fi folosită ca punct de plecare într-un procedeu iterativ pentru calculul unei funcții loje similare într-o altă moleculă.*

#### 2.2.3.5. Considerarea tuturor evenimentelor

Procedeul descris anterior ținea seama, cel puțin ca punct de plecare, numai de evenimentul determinant. În fapt, s-a arătat că, dacă funcțiile loje nu sînt complet localizate, trebuie introduse și alte evenimente. Este, de asemenea, posibil de a introduce sistematic toate evenimentele, sau cel puțin cîteva care par a fi mai importante.

Pentru descrierea primei stări de triplet a heliului (de exemplu) ar fi posibilă utilizarea unei funcții variaționale de tipul :

$$\Psi = \sum_P (-1)^P P[C_1K(1)L(2) + C_2K(1,2) + C_3L(1,2)]\alpha(1)\alpha(2) \qquad (2.236)$$

care include toate evenimentele posibile. Metoda de interacție configurațională perturbativă a orbitalelor localizate (PCILO) introdusă de Claverie și colab. [70] demonstrează ceva similar.

O funcție asociată cu evenimentul determinant se folosește ca termen de ordin zero. Alte evenimente sînt introduse folosind dezvoltarea perturbațională Rayleigh-Schrödinger. O analiză mai detaliată a metodei PCILO în cadrul teoriei lojelor este dată într-un articol general [71].

Un alt procedeu foarte eficient pentru calculul proprietăților moleculare constă în metoda $X\alpha$ propusă într-un articol general excelent, de Slater [72], ca și de alții. Acest procedeu introduce un schimb statistic în forma cîmpului selfconsistent și prezintă anumite legături cu teoria lojelor. Totuși, această metodă nu va fi analizată deoarece implică o modificare în expresia hamiltonianului.

### 2.2.4. Calcule semiempirice : metodele LCBO, LCVO și Del Ré

În paragraful 1.2.6 s-a afirmat că într-o hidrocarbură saturată $C_nH_{2n+2}$ numărul de electroni $N$ care se găsesc în afara lojelor corpurilor atomice în timpul evenimentului determinant este dublu față de numărul de perechi de corpuri atomice adiacente. De aceea, o împărțire bună a spațiului

moleculei în loje va conține numai două tipuri de loje de legătură bielectronică localizate : lojele CC și lojele CH.

Dacă se consideră numai evenimentul determinant, este tentantă introducerea următoarelor funcții generatoare :

$$\Upsilon = K_1(1,2)K_2(3,4)\ldots L_{C_1H_a}(p,p+1)\times L_{C_1H_b}(p+$$
$$+2,p+3)\ldots L_{C_1C_2}(q,q+1)\times L_{C_2C_3}(q+2,q+3)\ldots \quad (2.237)$$

în care $K$ reprezintă funcțiile diferitelor corpuri atomice ale carbonilor, $L_{CH}$ funcțiile loje asociate cu legăturile CH, iar $L_{CC}$ funcțiile loje asociate cu legăturile CC. Urmînd metoda descrisă în paragraful 2.2.3, diferitele funcții bielectronice pot fi dezvoltate folosind un set de bază de funcții monoelectronice :

$$L = \sum_i \sum_j s_{ij}\chi_i\chi_j.$$

Dacă dezvoltarea se limitează la primul termen, funcția generatoare devine :

$$\Upsilon = 1s_1(1)1s_1(2)1s_2(3)1s_2(4)\ldots$$
$$\ldots\chi_{C_1H_a}(p)\chi_{C_1H_a}(p+1)\ldots\chi_{C_1C_2}(q)\chi_{C_1C_2}(q+1) \quad (2.238)$$

Pentru starea fundamentală a unei parafine (o stare de singlet) această funcție generatoare conduce la următoarea funcție de undă :

$$\Psi = \det 1s_1\overline{1s_1}\,1s_2\overline{1s_2}\ldots\chi_{C_1H_a}\overline{\chi}_{C_1H_a}\chi_{C_1C_2}\overline{\chi}_{C_1C_2}\ldots \quad (2.239)$$

Diferitele funcții $\chi$ se numesc *orbitale de legătură.* Fie $T$ o transformare unitară și $\phi_j$ funcțiile ce derivă din $\chi_i$ sub acțiunea acestei transformări unitare :

$$\phi_j = \sum_i C_{ij}\chi_i \quad (2.240)$$

Determinantul :

$$\det \phi_1\overline{\phi}_1\phi_2\overline{\phi}_2\ldots\phi_j\overline{\phi}_j\ldots \quad (2.241)$$

este identic cu al doilea membru al ecuației (2.239). De aceea putem scrie :

$$\Psi = \det \phi_1\overline{\phi}_1\phi_2\overline{\phi}_2\ldots\phi_j\overline{\phi}_j\ldots \quad (2.242)$$

Dacă se introduce ecuația variațională :

$$\delta\langle\Psi|H-E|\Psi\rangle = 0$$

atunci coeficienții $C_{ij}$ sînt soluțiile ecuațiilor lui Roothaan. Deoarece fiecare $\phi$ este o combinație lineară de orbitale de legătură, metoda s-a numit metoda LCBO — Combinație lineară de orbitale de legătură (Linear Combination of Bond Orbitals).

Hall [73] a propus un procedeu semiempiric bazat pe acest formalism. Dacă presupunem că operatorul cîmpului selfconsistent $h^{SFC}$ este cunoscut și fix, este posibilă înlocuirea ecuațiilor Roothaan pentru sistemul secular obișnuit :

$$\sum_i C_{ij}(\langle\chi_i|h^{SCF}|\chi_j\rangle - \varepsilon\langle\chi_i|\chi_j\rangle) = 0, \quad \text{pentru } i = 1, 2, \ldots, n \quad (2.243)$$

Deoarece am văzut că legăturile în parafine sînt bine individualizate, ele vor corespunde unor loje adecvate. Orbitalele de legătură vor fi bine localizate și este de înțeles neglijarea integralelor de acoperire :

$$\langle\chi_i|\chi_j\rangle, \qquad i \neq j$$

Dacă se ia ca exemplu molecula de metan, proprietățile ei de simetrie vor conduce la anumite simplificări. Integrala $\langle\chi_i|h^{SCF}|\chi_j\rangle$ $(i \neq j)$ nu va depinde de indici. Același lucru este valabil și pentru $\langle\chi_i|h^{SCF}|\chi_i\rangle$. Prin urmare putem pune :

$$\alpha_{CH} = \langle\chi_i|h^{SCF}|\chi_i\rangle$$

și

$$\beta_{CH} = \langle\chi_i|h^{SCF}|\chi_j\rangle, \qquad i \neq j$$

Considerînd :

$$\alpha_{CH} = \alpha \text{ și } \beta_{CH} = \beta$$

și presupunînd că orbitalul LCBO cel mai coborît în energie se reduce la orbitalul $1s$, ecuația seculară devine :

$$\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta & \beta & \beta \\ \beta & \alpha-\varepsilon & \beta & \beta \\ \beta & \beta & \alpha-\varepsilon & \beta \\ \beta & \beta & \beta & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \qquad (2.244)$$

Rădăcinile acestei ecuații sînt :

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta$$

ultima fiind o rădăcină triplă. Conform teoremei lui Koopman, aceste rădăcini dau valorile aproximative ale energiilor de ionizare. Dacă dorim să reproducem valorile experimentale (13 și 20 eV) trebuie să considerăm

$$\alpha = -14{,}75 \text{ eV}$$

și

$$\beta = -1{,}75 \text{ eV}$$

Acesta reprezintă primul exemplu al unui *procedeu semiempiric*, în care anumiţi parametri teoretici sînt aleşi pentru reproducerea valorilor experimentale.

La prima vedere procedeul ar părea neinteresant. De fapt, el este foarte util deoarece parametrii obţinuţi din rezultatele experimentale pentru o anumită moleculă pot fi folosiţi pentru calculul unor proprietăţi nedeterminate experimental pentru alte molecule.

Să considerăm clasa hidrocarburilor saturate normale. Pentru evaluarea energiilor de ionizare ale acestor compuşi trebuie presupus că parametrii $\alpha$ şi $\beta$ rămîn aproximativ constanţi în această serie. Mai sînt necesare şi valorile altor trei parametri :

$$c = \langle \chi_{CC'} | h^{SCF} | \chi_{CC'} \rangle \qquad d = \langle \chi_{CC'} | h^{SCF} | \chi_{CH} \rangle \qquad e = \langle \chi_{CC'} | h^{SCF} | \chi_{CC'} \rangle$$

dacă se neglijează interacţiile între lojele neadiacente. Hall a determinat valorile celor 5 parametri $\alpha$, $\beta$, $c$, $d$ şi $e$ care dau cel mai bun acord pentru opt molecule. Tabelul 2.7 arată cît de bun este acest acord, ceea ce confirmă valabilitatea teoriei.

*Tabelul 2.7*

Energiile de ionizare ale alcanilor normali

| Hidrocarbura | Prima energie de ionizare (eV) | |
|---|---|---|
| | calculată | experimentală |
| Propan | 11,214 | 11,21 |
| Butan | 10,795 | 10,80 |
| Pentan | 10,554 | 10,55 |
| Hexan | 10,412 | 10,43 |
| Heptan | 10,323 | 10,35 |
| Octan | 10,265 | 10,24 |
| Nonan | 10,224 | 10,21 |
| Decan | 10,194 | 10,19 |

Lennard-Jones şi Hall [74] au folosit metoda LCBO la studiul distribuţiei sarcinii electrice în ionii pozitivi ai parafinelor. Dacă funcţia de undă este dată de ecuaţia (2.242) se poate vedea uşor (ecuaţia (2.46)) că probabilitatea de a găsi un electron într-un volum d$v$ este :

$$\mathrm{d}p = 2(n_1|\phi_1|^2 + n_2|\phi_2|^2 + \ldots + n_j|\phi_j|^2 + \ldots)\mathrm{d}v = 2\sum_j n_j|\phi_j|^2\mathrm{d}v \qquad (2.245)$$

în care $n_j$ reprezintă numărul de orbitale $\phi_j$ introduse în determinant

Ţinînd seama de (2.240), ecuaţia (2.245) devine :

$$\mathrm{d}p = \sum_j n_j \left| \sum_i C_{ij}\chi_i \right|^2 \mathrm{d}v \qquad (2.246)$$

unde $n_j$ reprezintă din nou numărul de orbitale $\phi_j$ introduse în determinant. Dacă se presupune acum, că fiecare orbital $\chi_i$ este complet localizat în loje de legătură corespunzătoare, produsele $\chi_i\chi_j(i \neq j)$ se anulează și ecuația (2.246) se reduce la :

$$dp = 2\sum_j n_j \sum_i |C_{ij}|^2|\chi_i|^2 dv \tag{2.247}$$

Integrînd elementul $dp$ pe volumul $v_i$ al lojei asociate cu loja de legătură $i$, conduce la :

$$q_i = \int_{v_i} dp = \sum_j n_j|C_{ij}|^2 \tag{2.248}$$

în care $q_i$ reprezintă fracțiunea de sarcină electronică conținută în loja $i$.

Să considerăm un alcan în stare fundamentală. S-a afirmat că ecuațiile (2.239) și (2. 242) sînt echivalente. Vom putea aplica ecuația (2.248) folosind expresia funcției de undă dată de ecuația (2.239) pentru a obține :

$$q_i = 2 \tag{2.249}$$

*Fiecare loje conține o sarcină electronică de doi electroni.*
Acest rezultat este consistent cu faptul că am luat în considerare numai evenimentul determinant.

Pentru ionul pozitiv al unui alcan în stare fundamentală funcția dată de ecuația (2.239) nu mai este valabilă deoarece numărul de „electroni lianți'' nu mai este dublul numărului de perechi de corpuri atomice adiacente. Totuși, tratarea LCBO a ionilor pozitivi presupune că o expresie similară cu ecuația (2.242) este încă valabilă : fiecare orbital $\phi_j$ este dublu folosit, cu excepția ultimului care este introdus o singură dată în funcția de undă, numărul de electroni fiind impar. Dacă ionul conține $2n-1$ electroni, funcția de undă se scrie sub forma :

$$\Psi = \det\, \phi_1\overline{\phi}_1\phi_2\overline{\phi}_2 \ldots \phi_j\overline{\phi}_j \ldots \phi_n \tag{2.250}$$

Astfel pierderea de sarcină electronică în fiecare lojă în comparație cu parafina neutră este :

$$q_{in} = |C_{in}|^2 \tag{2.251}$$

Lennard-Jones și Hall [74] au presupus că parametrii pentru ion nu sînt semnificativ diferiți de parametrii moleculelor neutre. De aceea, ei au calculat valorile $C_{in}$ rezolvînd ecuațiile seculare cu valorile parametrilor $\alpha$, $\beta$, $c$, $d$ și $e$ obținute pentru moleculele neutre.

Dacă lojele de legătură CC din octanul normal sînt numerotate pornind de la un capăt al moleculei, sarcinile pozitive corespunzătoare sînt :

| | |
|---|---|
| 0,035 | în legătura 1 |
| 0,115 | în legătura 2 |
| 0,200 | în legătura 3 |
| 0,234 | în legătura 4 |

O metodă similară a fost folosită de Brown [75] pentru determinarea energiilor de atomizare ale hidrocarburilor saturate. În acest caz, integralele de acoperire nu au mai fost neglijate, fiind folosite notațiile :

$$S = \langle \chi_{CH} \chi_{CH'} \rangle \qquad \alpha = \langle \chi_{CH} h^{SCF} \chi_{CH} \rangle$$

$$\alpha + h\gamma = \langle \chi_{CC'} h^{SCF} \chi_{CC'} \rangle \qquad \beta = \langle \chi_{CH} h^{SCF} \chi_{CH'} \rangle$$

$$\gamma = \beta - S\alpha \qquad \theta\beta = \langle \chi_{CH} h^{SCF} \chi_{CC'} \rangle$$

$$\eta\beta = \langle \chi_{CC'} h^{SCF} \chi_{CC'} \rangle \qquad \eta S = \langle \chi_{CC'} \chi_{CC'} \rangle$$

S-a presupus astfel că interacția între două loje ce prezintă aceeași poziție geometrică relativă (de exemplu, o legătură CH și o legătură CC' pornind de la același atom de carbon) nu depinde de poziția lojelor în moleculă. Mai mult, se neglijează interacția între lojele neadiacente. În final, se calculează energia totală ca sumă a energiilor asociate diferitelor orbitale LCBO introduse în funcția de undă. Aceasta reprezintă o aproximație drastică și este valabilă numai în cadrul modelului electronului independent.

În tabelul 2.8 sînt trecute expresiile energiilor de atomizare în raport cu diferiți parametri. Se observă că neglijind integrala de acoperire $S$, energia de atomizare este :

$$E = 2\alpha N_{CC} + (2\alpha + 2h\gamma) N_{CH} \qquad (2.252)$$

în care $N_{CC}$ și $N_{CH}$ reprezintă numărul lojelor de legătură CC și, respectiv numărul lojelor de legătură CH. Cu o astfel de aproximație, toți izomerii vor avea aceeași energie de atomizare. De aceea termenul corelat cu $S$ va conduce la energia de izomerizare.

*Tabelul 2.8*

| Hidrocarbura | Energiile de atomizare |
|---|---|
| Metan | $8\alpha - 24\gamma S$ |
| Propan | $20\alpha + 4h\gamma - (28 + 40\theta^2 + 4\eta^2)\gamma S$ |
| Butan | $26\alpha + 6h\gamma - (32 + 56\theta^2 + 8\eta^2)\gamma S$ |
| Izobutan | $26\alpha + 6h\gamma - (36 + 48\theta^2 + 12\eta^2)\gamma S$ |

Energia de izomerizare este dată de relația :

$$\Delta E = (4 - 8\theta^2 + 4\eta^2)\gamma S$$

cînd se compară următoarele perechi de izomeri : butan și izobutan, pentan și izopentan, hexan și izohexan. Valorile experimentale sînt respectiv : 1,7 ; 1,9 și 1,7 kcal mol$^{-1}$. Faptul că $\Delta E$ este aproximativ aceeași pentru toate perechile de izomeri este în concordanță cu expresiile teoretice și

încurajează folosirea acelorași parametri pentru toate hidrocarburile saturate.

Dacă se consideră perechile normal pentan și 2,2-dimetil-propan; hexan și 2,2-dimetilbutan, aceeași teorie conduce la următoarea expresie a energiilor de izomerizare :

$$\Delta E' = (12 - 24\theta^2 + 12\eta^2)\gamma S = 3\Delta E$$

Experimentul confirmă acest rezultat deoarece valoarea $\Delta E'$ este de 4,7 kcal $mol^{-1}$.

Am văzut (ecuația (2.201)) că aceeași expresie poate fi obținută din funcția de undă exactă introducînd mai puține aproximații decît în tratarea de față. Deoarece în metoda LCBO se ia în considerare numai un singur eveniment, sarcina electronică în fiecare loje a unei molecule saturate în stare fundamentală este (vezi ecuația (2.249)) :

$$q = 2$$

Rezultatul arată o limitare a metodei. De exemplu, nu va fi posibilă folosirea ei în scopul studierii efectului substituției cu fluor într-o hidrocarbură saturată asupra sarcinii pe legătura CC.

Pentru a evita această dificultate, Sandorfy și Daudel [76] au propus un nou procedeu, numit uneori și metoda LCVO (combinație lineară de orbitale de valență). În această metodă orbitalele de legătură se exprimă ca o combinație lineară de orbitale atomice. De exemplu, un orbital de legătură CH, $\chi_{CH}$, se scrie sub forma :

$$\chi_{CH} = s_1 h + s_2 te$$

în care $h$ reprezintă orbitalul $1s$ al hidrogenului iar $te$ hibridul tetraedric al atomului de carbon dirijat către nucleul de hidrogen (ecuația (2.228)).

Expresia generală a unui orbital molecular devine :

$$\phi_j = \sum_i \sum_P C_{ijP} \psi_{iP} \tag{2.253}$$

în care $\psi_{iP}$ reprezintă unul din hibrizii introduși în orbitalul de legătură $i$.

În general se face o aproximație foarte drastică, neglijîndu-se acoperirea între orbitalele hibride. Vom vedea, în cele ce urmează, că o astfel de aproximație se face foarte des în cadrul metodelor semiempirice. Este ușor de văzut că, cu o astfel de aproximație mărimile $|C_{ijP}|^2$ reprezintă contribuția orbitalului molecular $j$ și a orbitalului atomic $P$ la sarcina electronică din loja $i$.

Calculul sarcinii unei loje se poate obține prin însumarea diferitelor contribuții :

$$q_i = \sum_j \sum_P |C_{ijP}|^2 \tag{2.254}$$

Calculul coeficienților $C_{ijP}$ necesită cunoașterea parametrilor :

$$\alpha_{iP} = \langle \psi_{iP} h^{SCF} \psi_{iP} \rangle$$

și

$$\beta_{lP,mQ} = \langle \psi_{lP} h^{SCF} \psi_{mQ} \rangle$$

care pot fi obținuți prin fitarea unor date experimentale ca momentele de dipol.

În figura 2.1 se prezintă sarcina pe legătură calculată pentru un propan substituit, substituentul X fiind mai electronegativ decît carbonul, adică avînd o valoare $\alpha$ mai negativă. În mod clar, efectul substituentului X este de a reduce populația legăturii CC. *Efectul nu este oscilant și scade foarte repede.*

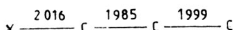



Fig. 2.1. — Distribuția de sarcină în molecula de propan substituită.

Mai multe detalii asupra acestei metode și a multor probleme înrudite au fost prezentate de Daudel și Sandorfy [77].

Del Ré [78] aplică metoda LCVO fiecărei legături ca și cum ar fi izolată. Un orbital de legătură $\chi_i$ se scrie sub forma :

$$\chi_i = C_{iP}\psi_P + C_{iQ}\psi_Q$$

și coeficienții sînt calculați folosind teorema lui McDonald. Aceasta conduce la sistemul secular :

$$C_{iP}(\alpha_{iP} - \varepsilon) + C_{iQ}\beta_{iP,iQ} = 0$$

$$C_{iP}\beta_{iP,iQ} + C_{iQ}(\alpha_{iQ} - \varepsilon) = 0 \qquad (2.255)$$

Pentru a se obține soluțiile netriviale ale acestui sistem, trebuie rezolvată ecuația seculară :

$$(\alpha_{iP} - \varepsilon)(\alpha_{iQ} - \varepsilon) - \beta^2_{iP,iQ} = 0 \qquad (2.256)$$

Se vor obține astfel, expresiile energiilor $\varepsilon$ ca funcții de parametrii $\alpha$ și $\beta$. Introducînd în sistemul secular valorile obținute se găsesc seturile de coeficienți $C_{iP}$.

Energia moleculei se calculează ca suma diferitelor energii $\varepsilon$ asociate cu legăturile din moleculă. Problema principală a metodei rezidă în alegerea parametrilor $\alpha$ și $\beta$. Del Ré a propus un procedeu de calcul al acestora și de reproducere apoi a momentului electric de dipol al legăturii.

### 2.2.5. Calcule semiempirice: aproximațiile CNDO și Hückel extinsă

Să revenim la ecuațiile Roothaan pentru un sistem cu strat închis (paragraful 2.1.4). Orbitalele moleculare $\varphi_k$ sînt dezvoltate folosind ca set de bază orbitalele atomice $\chi_l$:

$$\varphi_k = \sum_l C_{kl}\chi_l \tag{2.257}$$

Aceste orbitale trebuie să satisfacă ecuațiile:

$$\sum_l C_{kl}(h_{ml}^{SCF} - \varepsilon_k S_{ml}) = 0, \qquad \text{pentru } m = 1, 2, \ldots, n \tag{2.258}$$

Operatorul cîmpului selfconsistent este:

$$h^{SCF} = h + 2\sum_j J_j - \sum_j K_j \tag{2.259}$$

în care:

$$J_l\varphi_k(M_a) = \left[\int \varphi_j^2(M_b)\frac{e^2}{r_{ab}}\,dv_b\right]\varphi_k(M_a)$$

$$K_j\varphi_k(M_a) = \left[\int \varphi_j(M_b)\varphi_k(M_b)\frac{e^2}{r_{ab}}\,dv_b\right]\varphi_j(M_a) \tag{2.260}$$

Mai explicit:

$$h_{ml}^{SCF} = \langle\chi_m h\chi_l\rangle + 2\sum_j\langle\chi_m J_j\chi_l\rangle - \sum_j\langle\chi_m K_j\chi_l\rangle \tag{2.261}$$

O integrală de tipul $\langle\chi_m J_j\chi_l\rangle$ se poate scrie sub forma:

$$\langle\chi_m J_l\chi_l\rangle = \int\chi_m(M_a)\int\varphi_j^2(M_b)\frac{e^2}{r_{ab}}\,dv_b\chi_l(M_a)\,dv_a \tag{2.262}$$

Ținînd seamă de ecuația (2.257):

$$\langle\chi_m J_j\chi_l\rangle = \sum_{p,q} C_{jp}C_{jq}\int\chi_m(M_a)\chi_p(M_b)\chi_q(M_b)\frac{e^2}{r_{ab}}\chi_l(M_a)\,dv_a dv_b =$$

$$= \sum_{p,q} C_{jp}C_{jq}\left\langle\chi_m(M_a)\chi_l(M_a)\frac{e^2}{r_{ab}}\chi_p(M_b)\chi_q(M_b)\right\rangle \tag{2.263}$$

şi punînd :

$$(ml/pq) = \left\langle \chi_m(\mathrm{M}_a)\chi_l(\mathrm{M}_a) \frac{e^2}{r_{ab}} \chi_p(\mathrm{M}_b)\chi_q(\mathrm{M}_b) \right\rangle$$

$$P_{pq} = 2 \sum_j C_{jp}C_{jq} \tag{2.264}$$

se observă că :

$$2 \sum_j \langle \chi_m J_j \chi_l \rangle = \sum_{p,q} P_{pq}(ml/pq) \tag{2.265}$$

În mod analog se poate vedea că :

$$\sum_j \langle \chi_m K_j \chi_l \rangle = \frac{1}{2} \sum_{p,q} P_{pq}\,(mp/lq) \tag{2.266}$$

În final :

$$h_{ml}^{\mathrm{SCF}} = h_{ml} + \sum_{p,q} P_{pq}\left[(ml/pq) - \frac{1}{2}\,(mp/lq)\right] \tag{2.267}$$

Pentru o moleculă mare, numărul de integrale moleculare $(ml/pq)$ care trebuie calculat este extrem de mare. Aproximaţia CNDO (neglijare completă a acoperirii diferenţiale) s-a introdus în scopul reducerii timpului de calcul. Ea se bazează pe două aproximaţii principale : aproximaţia corpului atomic şi aproximaţia acoperirii diferenţiale nule (ZDO).

Aproximaţia corpului atomic poate fi uşor înţeleasă din teoria lojelor. Să considerăm o bună partiţie a moleculei în loje. Vor apărea diferite loje ale corpurilor atomice. În timpul evenimentului determinant ele vor conţine, să zicem, $r$ electroni. Putem să înlocuim molecula printr-un model în care fiecare loje este înlocuită de o distribuţie electrostatică care creează aproximativ acelaşi cîmp electric. Dacă molecula conţine $n$ electroni, acest model va conţine $n-r$ electroni.

Ecuaţiile Roothaan îşi vor păstra forma dar $h_{ml}$ va avea expresia :

$$h_{ml} = \langle \chi_m\, h^{\mathrm{core}} \chi_l \rangle \tag{2.268}$$

în care $h^{\mathrm{core}}$ ($h^{\mathrm{corp\ atomic}}$) reprezintă potenţialul datorat distribuţiei electrostatice ce înlocuieşte lojele corpurilor atomice.

Mai mult, deoarece integralele de repulsie $(ml/pq)$ ce conţin o distribuţie de acoperire $\chi_m \chi_l$ $(m \neq l)$ au valori apropiate de zero, a devenit uzuală neglijarea lor, punînd :

$$(ml/pq) = (mm/pp)\ \delta_{ml}\delta_{pq} \tag{2.269}$$

Aceasta este aproximaţia acoperirii diferenţiale nule (ZDO) [79]. În plus, se vor neglija şi integralele de acoperire corespunzătoare, $S_{ml}$ $(m \neq l)$. Ecuaţiile lui Roothaan se vor reduce la :

$$\sum_l C_{kl} h_{ml}^{\mathrm{SCF}} = C_{km}\,\varepsilon_k \tag{2.270}$$

în care:

$$h_{ll}^{SCF} = h_{ll} + \sum_{p} P_{pp}(ll/pp) - \frac{1}{2} P_{ll}(ll/ll)$$

$$h_{ml}^{SCF} = h_{ml} - \frac{1}{2} P_{ml}(mm/ll), \qquad m \neq l \tag{2.271}$$

Alte aproximaţii mai puţin severe ce se fac în cadrul metodei CNDO sînt discutate de Pople şi Beveridge [80].

În rezumat, aproximaţiile CNDO sînt:

a) înlocuirea matricei de acoperire în ecuaţiile Roothaan prin matricea unitate şi neglijarea integralelor de acoperire în normalizarea orbitalelor moleculare;

b) neglijarea acoperirii diferenţiale în toate integralele bielectronice, aşa încît:

$$(ml/pq) = (mm/pp)\ \delta_{ml}\delta_{pq}$$

c) reducerea setului de integrale coulombiene rămase la o singură valoare pentru o pereche de atomi,

$$(ll/mm) = \gamma_{AB}$$

dacă $\chi_l$ aparţine atomului $A$ iar $\chi_m$, atomului $B$;

d) neglijarea acoperirii diferenţiale monoatomice în integralele de interacţie ce includ corpurile atomice ale celorlalţi atomi. Dacă $V_B$ reprezintă potenţialul ce înlocuieşte loja corpului atomic B:

$$\langle \chi_l | V_B | \chi_m \rangle = 0, \qquad \text{dacă } m \neq l \text{ pentru } \chi_l,\ \chi_m \in A$$

Mai mult, se va introduce o valoare unică, pentru toate orbitalele $\chi_l$ asociate cu un anumit atom A:

$$v_{AB} = \langle \chi_l | V_B | \chi_l \rangle$$

e) considerarea tuturor elementelor nediagonale diatomice din matricea hamiltonianului $h^{core}$, ca fiind proporţionale cu integralele de acoperire corespunzătoare:

$$h_{ml} = \beta_{AB}^{0} S_{ml}, \qquad \text{pentru } \chi_m \in A,\ \chi_l \in B$$

Un calcul CNDO efectiv necesită cunoaşterea valorilor pentru integralele de acoperire $S_{ml}$, elementele hamiltonianului corpurilor atomice, integralele de repulsie $\gamma_{AB}$ şi parametrii de legătură $\beta_{AB}$. S-au propus diferite tipuri de parametrizări ale metodei: CNDO/1 [81], CNDO/2 [82], parametrizarea Jaffé [83] şi altele [84]. În cele ce urmează, se va descrie numai parametrizarea CNDO/2 care s-a dovedit plină de succes. Celelalte parametrizări au fost descrise de Pople şi Beveridge [80] şi de Daudel

și Sandorfy [77]. Orbitalele atomice folosite sînt orbitale de tip Slater (STO), exponenții fiind calculați conform regulilor lui Slater, cu excepția hidrogenului pentru care se folosește valoarea 1,2. Integralele de acoperire $S_{lm}$ se calculează explicit. Integralele de repulsie $\gamma_{AB}$ se aproximează conform expresiei :

$$\gamma_{AB} = \int s_A^2 (M_a) \frac{e^2}{r_{ab}} s_B^2 (M_b) \, dv_a \, dv_b \qquad (2.272)$$

în care funcția $s$ reprezintă orbitalele de valență $s$.

Integralele $v_{AB}$ se evaluează din ecuația aproximativă :

$$v_{AB} = Z_B \gamma_{AB} \qquad (2.273)$$

în care $Z_B$ reprezintă sarcina corpului atomic B.

Expresia lui $h_{ll}$ trebuie explicitată :

$$h_{ll} = \left\langle \chi_l \right| - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta - V_A - \sum_{B \neq A} V_B \left| \chi_l \right\rangle, \qquad \text{pentru } \chi_l \text{ pe A}$$

Folosind ecuația (2.273) :

$$- \langle \chi_l | \sum_{B \neq A} V_B | \chi_l \rangle = - \sum_{B \neq A} Z_B \gamma_{AB}$$

Parametrul rămas :

$$U_{ll} = \left\langle \chi_l \right| - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta - V_A \left| \chi_l \right\rangle, \qquad \text{pentru } \chi_l \text{ pe A}$$

este corelat cu electronegativitățile Mulliken prin ecuația aproximativă :

$$U_{ll} = - \frac{1}{2} (I_l + A_l) - \left( Z_A - \frac{1}{2} \right) \gamma_{AA} \qquad (2.274)$$

în care $I_l$ reprezintă energia de ionizare asociată cu orbitalul $\chi_l$ (teorema lui Koopmans) iar $A_l$ afinitatea pentru electron. În tabelul 2.9 sînt date valorile adoptate pentru $I_l + A_l$.

*Tabelul 2.9*

Valorile $\frac{1}{2} (I + A)$ (eV)

| | H | Li | Be | B | C | N | O | F |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{1}{2}(I_s + A_s)$ | 7,176 | 3,106 | 5,946 | 9,594 | 14,051 | 19,316 | 25,390 | 32,272 |
| $\frac{1}{2}(I_p + A_p)$ | | 1,258 | 2,563 | 4,001 | 5,572 | 7,275 | 9,111 | 11,080 |

Parametrii $\beta^0_{AB}$ sînt total empirici şi sînt daţi de ecuaţia :

$$\beta^0_{AB} = \frac{1}{2}(\beta^0_A + \beta^0_B)$$

Parametrii $\beta^0_P$ sînt daţi în tabelul 2.10. Parametrizarea CNDO/2 se datorește lui Pople și Segal [81] și a fost extinsă la elementele perioadei a treia de Santry și Segal [85].

*Tabelul 2.10*

Valorile $\beta^0_P$ (eV)

| | H | Li | Be | B | C | N | O | F |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $-\beta^0_P$ | 9 | 9 | 13 | 17 | 21 | 25 | 31 | 39 |

Se vede ușor că, luind în considerație toate aceste aproximații, ecuația (2.271) devine :

$$h^{SCF}_{ll} = -\frac{1}{2}(I_l + A_l) + \sum_{B \neq A}(P_{BB} - Z_B)\gamma_{AB} + [(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}(P_{ll} - 1)]\gamma_{AA} \tag{2.275}$$

și

$$h^{SCF}_{lm} = \beta^0_{AB} S_{lm} - \frac{1}{2} P_{lm}\gamma_{AB}$$

Se înțelege că orbitalul $\chi_l$ aparține atomului A iar orbitalul $\chi_m$, atomului B. Mai mult, se introduc și următoarele notații :

$$P_{BB} = \sum_{l \in B} P_{ll} \tag{2.276}$$

Au fost sugerate, de asemenea, și aproximații mai puțin severe : neglijarea intermediară a acoperirii diferențiale (INDO) [86] și neglijarea acoperirii diferențiale diatomice (NDDO) [87], care nu vor fi discutate aici. Programe scrise pentru diverse computere au fost folosite pentru a calcula orbitalele moleculare prin NDDO și INDO. Cîteva dintre aceste aproximații au fost prezentate de Pople și Beveridge [80].

Pentru a arăta utilitatea diferitelor aproximații descrise în acest paragraf, ar fi cel mai bine să se prezinte diferite aplicații. Se știe că prin minimizarea energiei totale în raport cu distanțele internucleare se obține

cea mai stabilă conformaţie nucleară. Tabelul 2.11 face posibilă compararea rezultatelor experimentale cu cele calculate. Nu este nici un dubiu asupra concordanţei pe deplin satisfăcătoare între experiment şi teorie.

*Tabelul 2.11*

Conformaţii nucleare

| Molecula | Lungimea de echilibru a legăturii (Å) | | | Unghiul | |
|---|---|---|---|---|---|
| | CNDO | INDO | exp. | CNDO | exp. |
| $H_2$ | 0,746 | 0,746 | 0,742 | | |
| $Li_2$ | 2,179 | 2,134 | 2,672 | | |
| $O_2$ | 1,095 | 1,100 | 1,123 | | |
| CN | 1,169 | 1,174 | 1,172 | | |
| $H_2O$ | | | | 107 | 104,45 |
| $CO_2$ | | | | 180 | 180 |
| $O_3$ | | | | 114 | 116,8 |
| $OF_2$ | | | | 99,2 | 103,8 |
| | | | | CNDO | INDO |
| $NH_3$ | | | | 106,7 | 109,7 |
| $BH_3$ | | | | 120 | 120 |

Am văzut în paragraful 2.2.4 că, neglijînd acoperirea, mărimea $|C_{jP}|^2$ reprezintă fracţiunea de sarcină electronică pe care orbitalul $\varphi_j$ o aduce în regiunea atomică $P$. Deoarece în acest paragraf s-a considerat aproximaţia ZDO, vom folosi acest rezultat şi vom spune că $P_{BB}$ reprezintă sarcina electronică pe care toate orbitalele de valenţă o aduc atomului B. De aceea, sarcina netă $\Delta q_A$ a fiecărui atom A va fi :

$$\Delta q_A = - Z_A - P_{AA} \qquad (2.277)$$

în care $Z_A$ este, ca intotdeauna, sarcina lojei corpului atomic $A$. În figura 2.2 se prezintă distribuţia anumitor sarcini atomice. Se vede că în hidro-

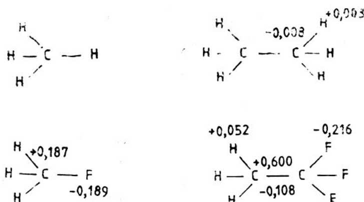



Fig. 2.2. — Distribuţia de sarcină în cîteva molecule saturate.

carburile saturate, atomii de hidrogen sînt slab pozitivaţi, în timp ce în compusul substituit cu fluor apare un efect inductiv marcant.

Aceste distribuţii de sarcină trebuie privite cu încredere deoarece funcţiile de undă CNDO şi INDO conduc la momente de dipol concordante cu datele experimentale (tabelul 2.12).

*Tabelul 2.12*

Momente de dipol teoretice şi experimentale

| Molecula | Momentul de dipol (D) | | |
|---|---|---|---|
| | CNDO | INDO | exp. |
| LiH | −6,16 | −6,20 | −5,88 |
| CH | 1,87 | 1,69 | 1,46 |
| LiF | 7,90 | 7,86 | 6,6 |
| $NH_3$ | 1,97 | | 1,468 |
| NCN | 2,48 | | 2,98 |
| Nitrobenzen | 5,33 | | 4,28 |
| Fluorură de formil | 38,2 | | 41 |

Pentru o moleculă nepolară, diferitele sarcini nete ce apar în ecuaţiile (2.275) sînt mici şi dacă se neglijează :

$$h_{ll}^{\text{SCF}} = -\frac{1}{2}(I_l + A_l) \qquad (2.278)$$

Această ecuaţie explică succesul metodei Hoffmann [88], denumită obişnuit metoda Hückel extinsă (EH) sau Hückel generalizată. În această metodă, elementele de matrice ale operatorului $h_{ll}^{\text{SCF}}$ sînt considerate aproximativ egale cu potenţialele de ionizare ale stărilor de valenţă corespunzătoare. Mai mult, elementele $h_{lm}^{\text{SCF}}$ se scriu sub forma :

$$h_{lm}^{\text{SCF}} = 0{,}5\ K(h_{ll}^{\text{SCF}} + h_{mm}^{\text{SCF}})S_{lm} \qquad (2.279)$$

în care $K$ se alege de obicei 1,75 pentru a conduce la o concordanţă optimă pentru cel mai mare număr posibil de valori experimentale. Ecuaţiile Roothaan devin :

$$c_{km}(I_l - \varepsilon_k) + \sum_{l \neq m} C_{kl}[0{,}87(I_l + I_m) - \varepsilon_k S_{lm}] = 0,$$

$$\text{pentru } m = 1, 2, \ldots, n \qquad (2.280)$$

Pentru rezolvarea acestor ecuaţii nu mai este necesar procedeul iterativ deoarece coeficienţii $C_{kl}$ nu mai depind de necunoscute.

Un program de calcul rapid permite aplicarea acestei metode la o „bogăţie" de molecule, considerînd toţi electronii de valenţă. Energia totală se obţine ca şi în modelul simplu al electronului independent, ca o sumă a energiilor orbitalelor incluse. După cum a spus Hoffmann, „Un calcul Hückel de acest tip, efectuat ca o funcţie de distanţa internucleară,

dă naștere unei curbe de potențial care are un minim, nu departe de geometria corectă a moleculei, determinată experimental". Energiile de legătură sînt în concordanță mai puțin satisfăcătoare cu valorile experimentale și modulul sarcinilor atomice nete este în general prea mare. S-a propus de asemenea și o metodă Hückel extinsă iterativă pentru care se găsesc detalii în cartea lui Daudel și Sandorfy [77].

Tipul de parametrizare discutat în acest paragraf poate fi introdus și în cadrul interacției configuraționale, fiind propus un procedeu CNDO CI. Metoda PCILO, discutată la sfîrșitul paragrafului 2.2.3, poate fi de asemenea folosită cu acest tip de parametrizare. Astfel, metoda CNDO PCILO s-a dovedit eficientă în precizarea conformației nucleare a moleculelor. Pullman [89] a utilizat-o cu succes pentru calculul conformației nucleare a aminoacizilor, nucleozidelor și nucleotidelor, polipeptidelor, polizaharidelor și altor biomolecule.

### 2.2.6. Calcule semiempirice : separarea $\pi$, $\sigma$, „piologie", aproximația Pariser-Parr

Să considerăm molecula de etilenă. Conformația nucleară a stării fundamentale este plană (figura 2.3). O bază minimă de orbitale atomice este alcătuită din $h_1$, $h_2$, $h_3$, $h_4$, $1s_1$, $2s_1$, $2p_{1x}$, $2p_{1y}$, $2p_{1z}$, $1s_2$, $2s_2$, $2p_{2x}$, $2p_{2y}$, $2p_{2z}$, în care $h$ reprezintă orbitalele $1s$ asociate cu atomii de hidrogen iar celelalte notații sînt evidente. Axele de coordonate sînt prezentate în figură. Se vede ușor că, cu excepția orbitalelor $2p_z$, toate orbitalele atomice sînt *simetrice* față de planul nucleelor. Pe de altă parte, orbitalele $2p_z$ sînt antisimetrice față de acest plan deoarece $\cos\theta$ este pozitiv deasupra planului și negativ dedesubtul lui. De aceeea, se pot considera două clase de orbitale moleculare LCAO : combinații lineare ale orbitalelor atomice simetrice, numite *orbitale* $\sigma$, și combinații lineare ale orbitalelor atomice antisimetrice, numite *orbitale* $\pi$. Orbitalele $\sigma$ și $\pi$ aparțin la două reprezentări lineare ireductibile diferite ale grupului de simetrie determinat de conformația nucleară ($D_{2h}$).

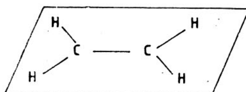



Fig. 2.3. — Geometria moleculei de etilenă.

Roothaan a arătat [90] că la rezolvarea sistemului de ecuații, dacă la o anumită iterație *se pornește de la orbitale* $\pi$ *și* $\sigma$, la sfîrșitul calculelor *se vor obține tot orbitale* $\pi$ *și* $\sigma$. Cu alte cuvinte, procedeele iterative nu amestecă niciodată orbitalele $\pi$ și $\sigma$. Aceasta reprezintă *separarea* $\pi$, $\sigma$, baza principală a „piologiei", chimia cuantică a electronilor $\pi$!

Dacă se rezolvă ecuațiile Roothaan pornind de la orbitalele $\pi$ și $\sigma$, se arată că starea fundamentală poate fi reprezentată de șapte orbitale $\sigma$ și de un orbital $\pi$, fiecare dublu ocupat :

$$\Psi = \det \varphi_{\sigma1}\bar{\varphi}_{\sigma1}\varphi_{\sigma2}\bar{\varphi}_{\sigma2}\varphi_{\sigma3}\bar{\varphi}_{\sigma3}\varphi_{\sigma4}\bar{\varphi}_{\sigma4}\varphi_{\sigma5}\bar{\varphi}_{\sigma5}\varphi_{\sigma6}\bar{\varphi}_{\sigma6}\varphi_{\sigma7}\bar{\varphi}_{\sigma7}\varphi_{\pi}\bar{\varphi}_{\pi} \tag{2.281}$$

Orbitalul $\pi$ corespunde valorii celei mai mari a energiei $\varepsilon$. Trebuie înțeleasă cauza acestui fapt. Fie $t_c$, $t_1$, $t_2$ hibrizii trigonali asociați cu $C_1$ și dirijați către $C_2$, $H_1$ și $H_2$, și, respectiv $t'_c$, $t_3$ și $t_4$ hibrizii asociați cu $C_2$ și dirijați către $C_1$, $H_3$ și $H_4$.

Se introduc următoarele orbitale (numite *echivalente* deoarece se transformă între ele la aplicarea unei operații de simetrie a grupului):

$$1s_1, 1s_2$$

$$\chi_1 = \lambda h_1 + \mu t_1 \qquad \chi'_1 = \lambda' h_1 - \mu' t_1$$

$$\chi_2 = \lambda h_2 + \mu t_2 \qquad \chi'_2 = \lambda' h_2 - \mu' t_2$$

$$\chi_3 = \lambda h_3 + \mu t_3 \qquad \chi'_3 = \lambda' h_3 - \mu' t_3$$

$$\chi_4 = \lambda h_4 + \mu t_4 \qquad \chi'_4 = \lambda' h_4 - \mu' t_4$$

$$l = N_\sigma(t_c + t'_c) \qquad l^* = N_{\sigma^*}(t_c - t'_c)$$

$$\pi = N_\pi(2p_{1z} + 2p_{2z}) \qquad \pi^* = N_{\pi^*}(2p_{1z} - 2p_{2z})$$

și din ele se formează orbitalele de simetrie (orbitale care se transformă după diferite reprezentări ireductibile ale grupului de simetrie $D_{2h}$):

$$\varphi_1 = K(1s_1 + 1s_2)$$

$$\varphi_2 = K'(1s_1 - 1s_2)$$

$$\varphi_3 = a(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4)$$

$$\varphi_4 = b(\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - \chi_4)$$

$$\varphi_5 = c(\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + \chi_4)$$

$$\varphi_6 = d(\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4)$$

$$\varphi_{11} = a'(\chi'_1 + \chi'_2 + \chi'_3 + \chi'_4)$$

$$\varphi_{12} = b'(\chi'_1 + \chi'_2 - \chi'_3 - \chi'_4)$$

$$\varphi_{13} = c'(\chi'_1 - \chi'_2 - \chi'_3 + \chi'_4)$$

$$\varphi_{14} = d'(\chi'_1 - \chi'_2 + \chi'_3 - \chi'_4)$$

$$\varphi_7 = l$$

$$\varphi_{10} = l^*$$

$$\varphi_8 = \pi$$

$$\varphi_9 = \pi^*$$

Toți factorii de normare introduși se presupun pozitivi.

Să notăm cu $S_x$, $S_y$, $S_p$, $A_x$, $A_y$, $A_p$ orbitalele simetrice sau antisimetrice în raport cu axele $Ox$, $Oy$ sau, respectiv, planul moleculei. Vor apărea șase tipuri de orbitale de simetrie:

| | | |
|---|---|---|
| $\varphi_1$, $\varphi_3$, $\varphi_7$, $\varphi_{11}$ | sînt | $S_x$, $S_y$, $S_p$ |
| $\varphi_2$, $\varphi_4$, $\varphi_{10}$, $\varphi_{12}$ | sînt | $A_x$, $A_y$, $S_p$ |
| $\varphi_5$, $\varphi_{13}$ | sînt | $A_x$, $S_y$, $S_p$ |
| $\varphi_6$, $\varphi_{14}$ | sînt | $A_x$, $A_y$, $S_p$ |
| $\varphi_8$ | este | $S_x$, $S_y$, $A_p$ |
| $\varphi_9$ | este | $S_x$, $A_y$, $A_p$ |

Fiecare clasă de orbitale formează o bază pentru o reprezentare ireductibilă lineară a grupului punctual $D_{2h}$. Generalizînd cele spuse pentru orbitalele $\pi$ și $\sigma$ este de așteptat că se poate conduce calculul soluțiilor cîmpului selfconsistent în așa fel, încît să se evite amestecul diferitelor clase de orbitale, ceea ce este adevărat.

Pentru a trece mai departe, trebuie folosite două reguli. Prima regulă se bazează pe diferențierea între *orbitale liante și antiliante*. Un orbital se consideră liant dacă favorizează prezența electronilor între corpuri atomice adiacente și antiliant în caz opus. Să considerăm un orbital echivalent de tip $\pi$, orbitalii $2p_{1z}$ și $2p_{2z}$ avînd părțile pozitive deasupra planului și cele negative sub planul moleculei. Acoperirea lor creează o creștere a modulului orbitalului $\pi$ între corpurile atomice; *acest orbital $\pi$ este un orbital liant*. În cazul orbitalului $\pi^*$ situația este inversată deoarece acoperirea apare între $2p_{1z}$ și $-2p_{2z}$; *$\pi^*$ este un orbital antiliant*. Este ușor de observat că, în șirul de orbitale echivalente, prima coloană corespunde orbitalelor liante iar cea de-a doua coloană, orbitalelor antiliante. Deoarece regiunea dintre două corpuri atomice adiacente corespunde unei valori relativ scăzute a energiei potențiale, *prezența unui orbital liant într-un orbital molecular reprezintă un factor stabilizator*, adică micșorează energia asociată cu acest orbital. Aceasta este prima regulă. Ca o consecință a acestei reguli, putem anticipa că $\varphi_3$, $\varphi_4$, $\varphi_5$, $\varphi_6$ sînt mai „stabile" decît $\varphi_{11}$, $\varphi_{12}$, $\varphi_{13}$, $\varphi_{14}$, că $\varphi_7$ este mai stabil decît $\varphi_{10}$, iar $\varphi_8$ mai stabil decît $\varphi_9$.

A doua regulă afirmă că orbitalele cu energii foarte diferite prezintă un grad de amestecare redus. $\varphi_1$ și $\varphi_2$ conțin o contribuție importantă de orbitale 1*s* și de aceea au energii foarte coborîte în raport cu celelalte orbitale de simetrie. $\varphi_2$ este din punct de vedere teoretic antiliant, dar deoarece acoperirea celor două orbitale 1*s* este neglijabilă, va avea aproximativ aceeași energie cu $\varphi_1$. De aceea, $\varphi_1$ nu se va amesteca foarte mult cu alte orbitale din prima clasă. Mai mult, nici $\varphi_{11}$ nu se va amesteca foarte mult cu orbitalele din această clasă, deși din motive opuse. Prima clasă va conduce la următoarele orbitale moleculare:

$$\varphi_{\sigma 1} \approx \varphi_1$$

$$\varphi_{\sigma 3} = l\varphi_3 + m\varphi_7$$

$$\varphi_{\sigma 7} = l'\varphi_3 + m'\varphi_7$$

$$\varphi_{\sigma 11} \approx \varphi_{11}$$

O discuţie similară arată că :

$$\varphi_{\sigma 2} \approx \varphi_2$$

$$\varphi_{\sigma 4} \approx \varphi_4$$

$$\varphi_{\sigma 10} = n\varphi_{10} + \sigma\varphi_{12}$$

$$\varphi_{\sigma 12} = n'\varphi_{10} + \sigma'\varphi_{12}$$

$$\varphi_{\sigma 5} \approx \varphi_5$$

$$\varphi_{\sigma 13} \approx \varphi_{13}$$

$$\varphi_{\sigma 6} \approx \varphi_6$$

$$\varphi_{\sigma 14} \approx \varphi_{14}$$

$$\varphi_{\pi 8} = \varphi_8 = \pi$$

$$\varphi_{\pi 9} = \varphi_9 = \pi^*$$

Din toate aceste orbitale $\varphi_{\sigma 1}$ şi $\varphi_{\sigma 2}$ vor fi asociate cu energia cea mai joasă. Grupul $\varphi_{\sigma 3}$, $\varphi_{\sigma 4}$, $\varphi_{\sigma 5}$, $\varphi_{\sigma 6}$, $\varphi_{\sigma 7}$ şi $\varphi_{\sigma 8}$ va avea energii mai mari, dar succesiunea lor energetică nu poate fi prevăzută fără o analiză mai în adîncime. Toate celelalte orbitale moleculare sînt în principal antiliante şi vor încheia lista orbitalelor clasificate în ordinea crescîndă a energiei.

Calculul arată că acoperirea între $2p_{1z}$ şi $2p_{2z}$ este mai mică decît aceea între $t_c$ şi $t_c'$ sau între $h_i$ şi $t_i$. Aceasta explică de ce, în final, ordinea orbitalelor moleculare este :

$$(\varphi_{\sigma 1}, \varphi_{\sigma 2}), (\varphi_{\sigma 3}, \varphi_{\sigma 4}, \varphi_{\sigma 5}, \varphi_{\sigma 6}, \varphi_{\sigma 7}), \varphi_{\pi 8}, \varphi_{\pi 9} (\varphi_{\sigma 10}, \varphi_{\sigma 11}, \varphi_{\sigma 12}, \varphi_{\sigma 13}, \varphi_{\sigma 14})$$

Se înţelege acum de ce starea fundamentală a etilenei este convenabil reprezentată de funcţia (2.281). Putem anticipa că, configuraţia $(\varphi_{\sigma 1})^2(\varphi_{\sigma 2})^2(\varphi_{\sigma 3})^2 \ldots (\varphi_{\sigma 7})^2\varphi_{\pi 8}$ va reprezenta starea fundamentală a ionului pozitiv de etilenă şi configuraţiile :

$$(\varphi_{\sigma 1})^2 \ldots (\varphi_{\sigma 7})^2 \varphi_{\pi 8}\varphi_{\pi 9}$$

$$(\varphi_{\sigma 1})^2 \ldots (\varphi_{\sigma 7})^2 (\varphi_{\pi 9})^2$$

vor reprezenta primele stări excitate ale acestei molecule.

*Se vede astfel că reorganizarea structurii electronice a etilenei sub acţiunea ionizării sau excitării cu radiaţie este în principal determinată de modificarea părţii orbitale a funcţiei de undă, atîta timp cît modificările de energie sînt mici.* Aceasta stă la baza „piologiei" care foloseşte aproximaţia că în cazul unor astfel de modificări ale energiei, partea $\sigma$ din funcţia de undă nu se modifică. Importanţa piologiei rezidă în aceea că tot ce s-a

spus pentru etilenă poate fi generalizat pentru multe molecule plane sau cvasiplane sau pentru regiuni plane din molecule, numărul orbitalelor $\pi$ incluse depinzînd de mărimea sistemului electronic considerat.

Pentru a continua discuția cu privire la etilenă, se poate afirma că partea :

$$h + \sum_{j=1}^{j=7} (2J_j - K_j)$$

din operatorul $h^{SCF}$ rămîne aceeași pentru starea fundamentală a etilenei, pentru starea fundamentală a ionului pozitiv de etilenă și pentru primele stări excitate de etilenă. În consecință, această parte a operatorului se numește *operatorul corpului atomic* și se notează :

$$h^c = h + \sum_{j=1}^{j=7} (2J_j - K_j)\ldots \tag{2.282}$$

Goeppert-Mayer și Sklar [91] au propus o aproximație interesantă pentru acest operator. Efectul atomilor de hidrogen este neglijat, deoarece ei se găsesc departe față de regiunea $\pi$. Restul corpului atomic este înlocuit cu un cîmp coulombian produs de o distribuție de sarcină egală cu diferența între distribuția celor doi atomi de carbon în starea $^5S$ (simetrie sferică) și cea a orbitalelor $2p_{1z}$ și $2p_{2z}$. Operatorul corpului atomic se reduce la :

$$h^c = -\frac{h^2\Delta}{8\pi^2 m} + u_1^+ + u_2^+ \tag{2.283}$$

în care :

$$u_i^+ = u_i - \int [2p_{iz}(\mathrm{M}_b)]^2 \frac{e^2}{r_{ab}} \mathrm{d}v_b \tag{2.284}$$

$u_i$ fiind potențialul coulombian al atomului de carbon în starea $^5S$, în punctul $i$. Mai mult, este de presupus că, în primă aproximație :

$$\left\langle 2p_{iz} \left| -\frac{h^2\Delta}{8\pi^2 m} + u_i^+ \right| 2p_{iz} \right\rangle = W_{2p} \tag{2.285}$$

în care $W_{2p}$ reprezintă energia de ionizare a atomului de carbon în starea $^5S$. Cu o astfel de aproximație, un element de matrice de tipul :

$$\langle 2p_{1z}/h^c/2p_{1z}\rangle$$

se reduce la :

$$\langle 2p_{1z}|h^c|2p_{1z}\rangle = W_{2p} + \langle 2p_{1z}|u_2^+|2p_{1z}\rangle =$$

$$= W_{2p} + \langle 2p_{1z}|u_2|2p_{1z}\rangle - \int 2p_{2z}^2(\mathrm{M}_b)\frac{e^2}{r_{ab}} 2p_{1z}^2(\mathrm{M}_a)\, \mathrm{d}v_{ab} \tag{2.286}$$

Pentru a evita calculul diferitelor integrale policentrice, Pariser și Parr [92] au introdus, la acest nivel, o aproximație ZDO care constă atît din neglijarea acoperirii între orbitalele $2p_{1z}$ și $2p_{2z}$, cît și din neglijarea tuturor integralelor bielectronice ce conțin cel puțin odată un produs de forma $2p_{2z}(i)2p_{1z}(i)$.

În final, elementul de matrice $\langle 2p_{1z}|h^c|2p_{2z}\rangle$ se consideră drept parametru empiric. Valoarea aleasă poate fi aceea care dă concordanța cea mai bună posibilă sau cu rezultatele neempirice, sau cu cele experimentale.

Aproximația Pariser-Parr s-a dovedit folositoare pentru tratarea moleculelor conjugate.

## Bibliografie


1. T. Kato, *Trans. Amer. Math. Soc.*, **70**, No. 2, 212 (1951).
2. L. Pauling, E. B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, 1935.
3. R. Daudel, *Adv. Quantum Chemistry*, **1**, 115 (1964).
4. P. O. Lowdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1509 (1955).
5. E. M. Corson, *Perturbation Method in the Quantum Mechanics of n-electron Systems*, Hafner, New York, 1951.
6. R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, *Quantum Chemistry*, Wiley-Interscience, 1959.
7. F. A. Matsen, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3282 (1964); J. I. Musher, *Journal de Physique*, **31**, C4–51 (1970).
8. J. F. Gouyet, *Phys. Rev.* A., **2**, 139, 1286 (1970).
9. M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84**, 457 (1927); M. Born, *Gött. Nachr. Math. Phys.*, **K1**, 1 (1951).
10. R. Daudel, S. Bratoz, *Cahier de Physique*, **75**, **76**, 39 (1956); W. D. Hobey, A. D. McLachlan, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1965 (1960); R. Lefebvre, M. Garcia-Sucre, *Int. J. Quantum Chem.*, **1s**, 339 (1967).
11. C. Eckart, *Phys. Rev.*, **36**, 878 (1930).
12. W. E. Duncanson, C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc.*, *Edinburgh*, **62**, 37 (1944), *Nature*, **164**, 1003 (1949).
13. J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **36**, 57 (1930).
14. R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3619 (1964).
15. D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 111, 426 (1928), **25**, 225, 310 (1929).
16. P. O. Lowdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1509 (1955).
17. R. Lefebvre, Y. G. Smeyers, *Int. J. Quantum Chemistry*, **1**, 403 (1967).
18. Y. G. Smeyers, *Anales de Fisica*, **67**, 17 (1971).
19. L. Pauling, *Chem. Rev.*, **5**, 173 (1928).
20. B. N. Finkelstein, G. E. Horowitz, *Z. f. Phys.*, **48**, 118 (1928).
21. B. N. Dickenson, *J. Chem. Phys.*, **1**, 317 (1933).
22. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
23. R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, *Quantum Chemistry*, Wiley-Interscience, 1959, p. 552.
24. W. G. Richards, J. A. Horsley, *Ab Initio Molecular Orbital Calculations for Chemists*, Clarendon Press, Oxford, 1970; W. G. Richards, T. E. H. Walker, R. K. H. Hinkley, *A Bibliography of Ab Initio Molecular Wave Functions*, Clarendon Press, Oxford, 1971.
25. S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, **A 200**, 542 (1950).
26. S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1293 (1965); A. Veillard, *Theor. Chim. Acta*, **12**, 405 (1968); H. Baschoc, J. Hornback, J. W. Moskowitz, *J. Chem. Phys.*, **51**, 1511 (1969).
27. E. Clementi, D. R. Davis, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2593 (1966).
28. J. A. Pople, in *Aspects de la Chimie Quantique Contemporaine*, CNRS, 1971, p. 17.
29. D. Neumann, J. W. Moskowitz, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2056 (1968).
30. E. Switkes, R. M. Stevens, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **51**, 5229 (1969).
31. C. W. Kern, R. L. Matcha, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2081 (1968).
32. G. P. Arrighini, M. Maestro, R. Moccia, *Symp. Faraday Soc.*, **2**, 45 (1968).

33. A. C. Hopkinson, N. K. Holbrook, K. Yates, I. G. Czimadia, *J. Chem. Phys.*, **49**, 3596 (1968).
34. K. J. Miller, S. R. Miekzarrek, M. Krauss, *J. Chem. Phys.*, **51**, 26 (1969).
35. J. Andriesson, *Chem. Phys. Letters*, **3**, 257 (1969).
36. A. Veillard, R. Daudel, *La Nature et les Propriétés des Liaisons de Coordination*, CNRS, 1970, p. 23.
37. A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, Freeman and Co., 1963.
38. W. E. Palke, W. N. Lipscomb, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2384 (1966).
39. T. Koopmans, *Physica*, **1**, 104 (1933).
40. W. G. Richards, J. A. Horsley, *Ab Initio Molecular Orbital Calculations for Chemists*, Clarendon Press, Oxford, 1970, Chap. 10.
41. A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2600 (1964).
42. J. K. L. McDonald, *Phys. Rev.*, **43**, 830 (1933).
43. D. Das, A. C. Wahl, *Phys. Rev. Letters*, **24**, 440 și alte referințe citate (1970); B. Lévy *Chem. Phys. Letters*, **18**, 9 (1973).
44. H. F. Schaeffer III, *The Electronic Structure of Atoms and Molecules*, Addison-Wesley, 1972.
45. P. O. Lowdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1474 (1955).
46. S. Hagstrom, H. Shull, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 624 (1963).
47. C. F. Bender, E. R. Davidson, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2675 (1966).
48. B. Huron, J. P. Malrieu, P. Rancurel, *J. Chem. Phys.*, **58**, 5745 (1973).
49. C. E. Shannon, Prediction and entropy of printed English, *Bell System Technical Journal*, **30**, 50 (1951).
50. R. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2615 (1953).
51. R. Daudel, *Les Fondements de la Chimie Théorique*, Gauthier Villars, 1956 (English ed., *The Fundamentals of Theoretical Chemistry*, Pergamon, Oxford).
52. H. Brion, R. Daudel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **237**, 457 (1953).
53. C. E. Edminston, K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 457 (1963).
54. J. M. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 300 (1960).
55. M. A. Robb, N. J. Haines, I. G. Czizmadia, *J. Amer. Chem. Soc*, **95**, 42 (1973).
56. R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, 1973.
57. R. Daudel, A. Veillard, *Nature et Propriétés des Liaisons de Coordination*, CNRS, 1970, p. 21.
58. C. Aslangul, A. Veillard, R. Daudel, F. Gallais, *Theor. Chim. Acta*, **23**, 211 (1971).
59. R. Daudel, *Les Fondements de la Chimie Théorique*, Gauthier Villars, Paris, 1956 (English ed., *The Fundamentals of Theoretical Chemistry*, Pergamon, Oxford).
60. E. Ludeña, V. Amzel, *J. Chem. Phys.*, **52**, 5923 (1970).
61. F. Bopp, *Z. Phys.*, **156**, 348 (1959).
62. R. McWeeny, B. T. Sutcliffe, *Proc. Roy. Soc.*, **A273**, 103 (1963).
63. K. Miller, K. Ruedenberg, Communication at the Sanibel Meeting, 1965.
64. J. M. Leclercq, Thèse de 3ème Cycle, Sorbonne, 1966.
65. R. Ahlrichs, W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta.*, **10**, 337 (1968), *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 651 (1969).
66. M. Klessinger, R. McWeeny, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3343 (1965).
67. A. A. Frost, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3707 (1967), *J. Chem. Phys.*, **47**, 3714 (1967), *J. Phys. Chem.*, **72**, 1289 (1968).
68. J. C. Barthelat, Ph. Durand, *Theoretica Chim. Acta*, **27**, 109 (1972).
69. R. McWeeny, *Proc. Roy. Soc.*, **A253**, 242 (1959), *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 335 (1960).
70. P. Claverie, S. Diner, J. P. Malrieu, *Int. J. Quantum Chem.*, **1**, 751 (1967); S. Diner, J. P. Malrieu, P. Claverie, *Theoret. Chim. Acta*, **13**, 1 (1969); S. Claverie, J. P. Malrieu, J. P. Jordan, M. Gilbert, *Theoret. Chim. Acta*, **15**, 100 (1969); F. Jordan, M. Gilbert, J. P. Malrieu, U. Pincelli, *Theoret. Chim. Acta.*, **15**, 211 (1969).
71. C. Aslangul *et al.*, *Adv. Quantum Chem.*, **6**, 93 (1972).
72. J. C. Slater, *Adv. Quantum Chemistry*, **6**, 1 (1972).
73. G. G. Hall, *Proc. Phys. Soc.*, **A205**, 541 (1951).
74. J. Lennard Jones, G. G. Hall, *Trans. Far. Soc.*, **48**, 581 (1952).
75. R. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2615 (1953).
76. C. Sandorfy, R. Daudel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **238**, 93 (1954); C. Sandorfy, *Canadian J. Chem.*, **33**, 1337 (1955).

77. R. Daudel, C. Sandorfy, *Semiempirical Wave-Mechanical Calculations on Polyatomic Molecules*, Yale University Press, 1971.
78. G. Del Ré, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4031 (1958), *Electronic Aspects of Biochemistry*, Academic Press, New York, 1964, p. 221.
79. R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **20**, 239 (1952).
80. J. Pople, D. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, 1970.
81. J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, 8136 (1965).
82. J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3289 (1966).
83. J. Del Bene, H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1807 (1968).
84. H. Fischer, H. Kollmar, *Theoret. Chimica Acta*, **13**, 213 (1969).
85. D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **47**, 158 (1967).
86. J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026 (1967).
87. J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, 8125 (1965).
88. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963).
89. B. Pullman, în *Aspect de la Chimie Quantique Contemporaine*, CNRS, 1971, p. 261.
90. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 80 (1951).
91. H. Goeppert-Mayer, A. L. Sklar, *J. Chem. Phys.* ,**6**, 645 (1938).
92. R. Pariser, R. Parr, *J. Chem. Phys.*, **21**, 466, 767 (1953).

# 3

# O primă privire asupra structurii electronice a moleculelor

## 3.1. Densitatea electronică și partiția Bader

### 3.1.1. Densitatea electronică în atomi și molecule

Densitatea electronică în punctul M într-un atom sau o moleculă este dată de produsul sarcinii electrice $e$ cu densitatea de probabilitate de a găsi un electron în punctul M. Densitatea $\rho(M)$ este, evident, suma densității de probabilitate $\rho^+(M)$ de a găsi în punctul M un electron cu spinul $\frac{1}{2}h/2\pi$, cu densitatea de probabilitate $\rho^-(M)$ de a găsi un electron cu spinul $-\frac{1}{2}h/2\pi$.

Dacă $\Psi(M_a, \omega_a, M_b, \omega_b, \ldots, M_n, \omega_n)$ reprezintă funcția de undă electronică asociată unui atom sau unei molecule, se vede ușor că :

$$\rho^+(M) = \sum_i \int dv_a d\omega_a \ldots \int dv_{i-1} d\omega_{i-1} \int dv_{i+1} d\omega_{i+1} \ldots \int dv_n d\omega_n \times$$
$$\times \Psi^*(M_a, \omega_a, \ldots, M_{i-1}, \omega_{i-1}, M, +\frac{1}{2}h/2\pi, M_{i+1}, \omega_{i+1}, \ldots, M_n, \omega_n) \times$$
$$\times \Psi(M_a, \omega_a, \ldots, M_{i-1}, \omega_{i-1}, M, +\frac{1}{2}h/2\pi, M_{i+1}, \omega_{i+1}, \ldots, M_n, \omega_n)$$

și

$$\rho^-(M) = \sum_i \int dv_a d\omega_a \ldots \int dv_{i-1} d\omega_{i-1} \int dv_{i+1} d\omega_{i+1} \ldots \int dv_n d\omega_n \times$$
$$\times \Psi^*(M_a, \omega_a, \ldots, M_{i-1}, \omega_{i-1}, M, -\frac{1}{2}h/2\pi, M_{i+1}, \omega_{i+1}, \ldots, M_n, \omega_n) \times$$
$$\times \Psi(M_a, \omega_a, \ldots, M_{i-1}, \omega_{i-1}, M, -\frac{1}{2}h/2\pi, M_{i+1}, \omega_{i+1}, \ldots, M_n, \omega_n)$$

Deoarece funcţia de undă $\Psi$ este antisimetrică în raport cu permutarea coordonatelor spaţiale şi de spin asociate cu doi electroni, fiecare electron dă aceeaşi contribuţie la densitatea unui punct dat. De aceea, $\Sigma_i$ poate fi înlocuită prin $n$ (numărul de electroni), o serie de integrale fiind identice.

În figura 3.1. sînt prezentate diagramele de contur ale densităţii electronice pentru molecule diatomice homonucleare [1,2], calculate folo-

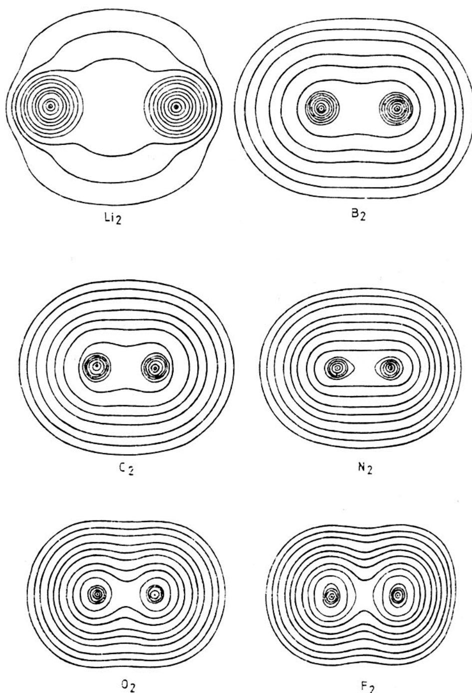



Fig. 3.1. — Densitatea electronică în cîteva molecule mici. Reprodusă după Bader [2], cu permisiunea editurii Clarke, Irwin & Co Limited.

sind o funcţie SCF. Curbele de densitate corespund la valori crescînde ale densităţii, de la cele exterioare către cele interioare. Valorile densităţilor sînt prezentate în tabelul 3.1.

*Tabelul 3.1*

Densitatea electronică a diferitelor contururi, numerotate de la exterior către interior

| Nr. contur | Valoarea densității (u.a.) | Nr. contur | Valoarea densității (u.a.) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,002 | 8 | 0,4 |
| 2 | 0,004 | 9 | 0,8 |
| 3 | 0,008 | 10 | 2 |
| 4 | 0,02 | 11 | 4 |
| 5 | 0,04 | 12 | 8 |
| 6 | 0,08 | 13 | 20 |
| 7 | 0,2 | | |

Figura 3.2 prezintă diagrame similare pentru molecule heteronucleare. În toate cazurile, în regiunea de legătură între nuclee apare o șa. Densitatea prezintă o valoare maximă către fiecare nucleu.

Cîteva calcule au fost efectuate cu scopul de a evidenția efectul interacției configuraționale asupra densității electronice într-o moleculă [3].

Efectul interacției configuraționale constă într-un transfer de sarcină de 0,06 *e* de la oxigen către carbon. Acest efect nu este neglijabil și schimbă semnul momentului de dipol electric. Astfel, momentul de dipol electric al CO, calculat folosind o funcție Hartree-Fock, este +0,15 D ($C^+O^-$) și devine −0,17 D($C^-O^+$) în cazul folosirii unei funcții obținute prin interacție configurațională din funcțiile Hartree-Fock (s-au inclus 138 configurații dublu excitate și 62 configurații monoexcitate). Valoarea experimentală obținută din experimente de microunde este de −0,12 D.

### 3.1.2. Funcția diferență a densității electronice în molecule, δ (M)

*Funcția diferență de densitate a fost introdusă* de Daudel și colaboratori [4]. Diferența de densitate δ(M) în punctul M al unei molecule este diferența între densitatea reală ρ(M) și densitatea virtuală ρ′(M) care ar rezulta din însumarea densităților în atomii liberi :

$$\delta(M) = \rho(M) - \rho'(M)$$

De aceea, *într-un punct în care δ(M) este pozitivă, legătura conduce la o creștere a densității electronice*; *într-un punct în care δ(M) este negativă, legătura conduce la o scădere a densității de electroni.* Din această cauză, funcția δ se mai numește și *funcția densității de legătură*; ea arată efectul formării legăturilor asupra distribuției electronice.

Această funcție a fost calculată de mulți autori pentru diferite molecule [5]. În figura 3.3 sînt prezentate cîteva rezultate tipice ale unor astfel de calcule. Pentru o moleculă homonucleară ca $N_2$, efectul legăturii este :

*a*) o creştere a densităţii electronice în regiunea centrală a moleculei (aceasta corespunde unei creşteri de ordinul a 0,1 *e*);

*b*) o creştere a densităţii electronice în regiunile „perechii neparticipante";

c) o scădere în vecinătatea fiecărui nucleu.

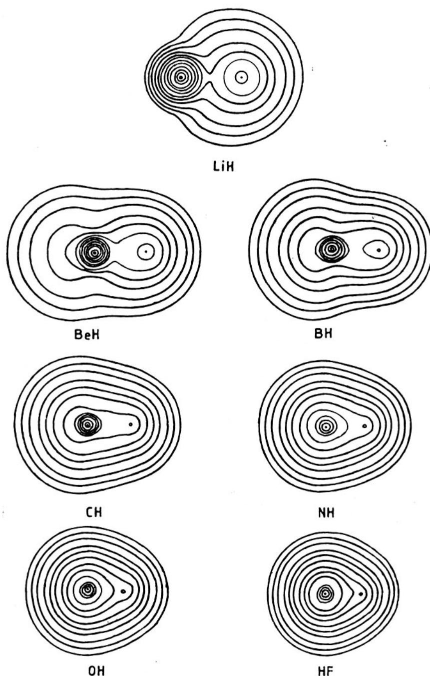



**Fig. 3.2.** — Diagrame de contur ale densităţii de sarcină moleculare în hidrurile diatomice de la LiH la HF. Protonul reprezintă nucleul din partea dreaptă a fiecărei diagrame. Reprodusă după Bader [2], cu permisiunea editurii Clarke Irwin & Limited.

Pentru o moleculă heteronucleară ca LiF se observă:

a) o creştere a densităţii electronice în întreaga regiune a fluorului, cu excepţia unui volum mic în jurul nucleului;

b) o scădere a densității electronice în regiunea litiului, cu excepția unui volum mic nu departe de nucleu. Efectul total arată un transfer de sarcină de la atomul de litiu către regiunea atomului de fluor.

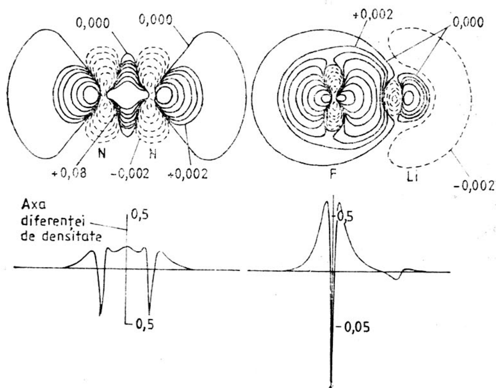



Fig. 3.3. — Funcția diferență de densitate pentru moleculele $N_2$ și FLi. Reprodusă după Bader [2], cu permisiunea editurii Clarke, Irwin & Co Limited.

Efectul legăturii asupra densității electronice a fost demonstrat experimental prin măsurarea dezintegrării radioactive a anumitor compuși. Efectul tipului de legătură chimică asupra vitezei de dezintegrare a unor nuclee radioactive a fost prevăzut de Daudel [6], în cazul capturii de electroni și a tranzițiilor izomere. Prevederile se bazau pe faptul că dezintegrările radioactive depind de distribuția electronică din vecinătatea nucleelor radioactive. Prevederi asupra capturii de electroni au fost făcute și de Segré [7]. Măsurătorile efectuate în Franța și la Laboratorul Național din Brookhaven au confirmat aceste prevederi. Viteza de dezintegrare a $^7$Be s-a găsit mai mare în Be metalic față de BeO și $BeF_2$.

Relația între viteza de dezintegrare a unui nucleu radioactiv și structura electronică a moleculei s-a dovedit așa de sensibilă încît măsurătorile de dezintegrare reprezintă acum un procedeu de analiză chimică a cantităților mici de compuși radioactivi [8].

Determinarea funcției $\delta$ în afara regiunii nucleelor este dificilă. În cristalele moleculare aceasta s-a făcut prin difracție de raze X. Totuși, această metodă necesită și date precise asupra mișcării nucleelor în cristal și de aceea sînt necesare și experimente de difracție de neutroni [9].

Compararea datelor experimentale cu calculele necesită funcții de undă elaborate, deoarece funcția diferență de densitate este foarte sensibilă la calitatea funcției de undă.

Cade [5] a arătat că un set de bază minimal și chiar un set de bază *sp* saturat sînt inadecuate calculului δ(M) în regiunile de legătură, fiind necesară adăugarea unor funcții polarizate, de exemplu a orbitalelor *d* în cazul atomilor primei perioade. Mai mult, s-a stabilit că efectul CI este departe de a fi neglijabil.

Figura 3.4 prezintă diferența de densitate teoretică în planul moleculei de acid cianuric obținută în urma unui calcul făcut cu un set de bază

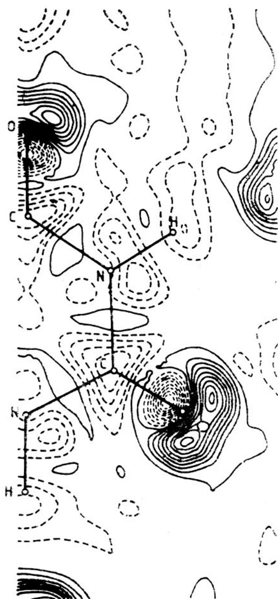



Fig. 3.4. — Funcția diferență de densitate pentru acidul cianuric: valori calculate. Reprodusă după Coppens [9], cu permisiunea editurii Buttersorth și Co.

minimal. Figura 3.5 prezintă diagrama X—N, adică rezultatele experimentale [9]. Se observă că setul de bază minimal subestimează creșterea densității electronice în regiunile de legătură și supraestimează creșterea în regiunile perechii neparticipante.

Figura 3.6 prezintă curbele „diferență de densitate" constantă pentru dimerul de formamidă [10] și analizează efectul legăturii de hidrogen asupra distribuției densității electronice. Efectul principal constă în îndepărtarea electronilor din regiunea intermoleculară. Ca urmare, protonul este dezecranat și legătura NH devine mai polară. Mai apar, de ase-

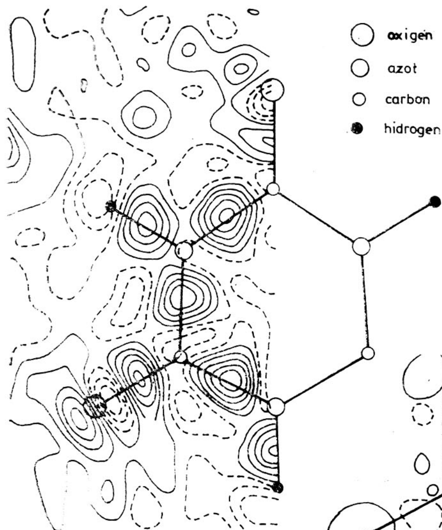



Fig. 3.5. — Funcția diferență de densitate pentru acidul cianuric: valori experimentale. Reprodusă după Coppens [9], cu permisiunea editurii Butterworth și Co.

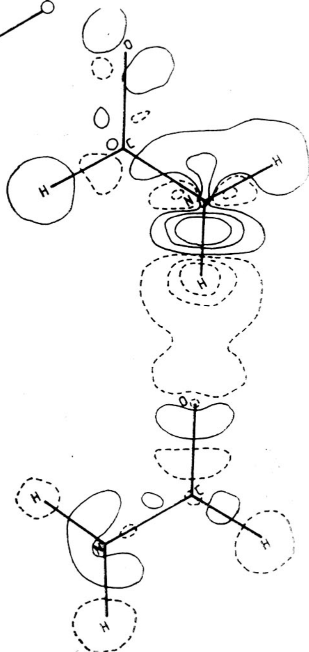



Fig. 3.6. — Funcția diferență de densitate în dimerul moleculei de formamidă. Reprodusă după Pullman [10], cu permisiunea CNRS.

menea, şi efecte de delocalizare datorate rearanjării în regiunea periferică a moleculei.

O funcţie a diferenţei de densitate poate fi introdusă şi pentru a reprezenta efectul ionizării sau excitării asupra densităţii electronice. Ea este dată de diferenţa între densitatea $\rho_f(M)$ în stare ionizată sau excitată şi densitatea $\rho_i(M)$ în stare iniţială :

$$\delta(M) = \rho_f(M) - \rho_i(M)$$

### 3.1.3. Partiţia Bader

Bader a introdus un procedeu de împărţire a moleculei în fragmente, în care este satisfăcută local teoria virialului. Această partiţie virială, sau partiţie Bader, se bazează pe caracteristicile topologice ale distribuţiei densităţii electronice.

O suprafaţă de separare se defineşte ca ansamblul direcţiilor tuturor vectorilor gradient $\nabla \rho(M)$ care pornesc şi se termină în puncte staţionare ale distribuţiei de densitate [11], un punct staţionar fiind punctul în care $\nabla \rho(M) = 0$. Am arătat că, în general, există un punct şa în $\rho(M)$ între fiecare pereche de nuclee legate. Aceasta corespunde unui punct staţionar şi ansamblul suprafeţelor de separare prin astfel de puncte împarte sistemul în fragmente.

Condiţia matematică pentru o suprafaţă de separare constă în existenţa unui flux zero :

$$\nabla\rho(M) \cdot \mathbf{n} = 0 \qquad \forall M \in S$$

în care **n** reprezintă un vector normal pe S.

S-a demonstrat că un fragment limitat de o suprafaţă de flux zero are o energie cinetică bine definită şi că această energie satisface teorema virialului. Se poate presupune că un astfel de fragment prezintă o anumită autonomie, ceea ce este adevărat. Fragmentele astfel obţinute, ,,viriale'', sînt aproximativ transferabile de la o moleculă la alta.

Liniile punctate mărunt din figura 3.7 corespund suprafeţelor de separare în BeH şi HBeH. Se poate vedea că fragmentele hidrogenilor în HBeH sînt similare cu fragmentul H în BeH. Sarcina electronică totală a fragmentului H în BeH este 1,868. În HBeH sarcina corespunzătoare este 1,861.

## 3.2. Împărţirea în loje, transferabilitatea legăturilor, stereochimia şi teoria lui Gillespie

Un alt procedeu de a împărţi o moleculă în fragmente este dat de teoria lojelor, analizată anterior. Vom compara acum separarea în loje cu separarea virială [12], ceea ce permite prezentarea unor aspecte noi ale teoriei lojelor.

Să considerăm molecula BH. Această moleculă reprezintă o problemă de 6 electroni, discutată anterior de Daudel şi colab. [13]. Figurile 3.8 şi 3.9 ilustrează rezultatele căutării celei mai bune loje sferice centrate

pe nucleul de bor în cazul împărțirii sistemului în două loje. Pentru o astfel de împărțire există șapte evenimente electronice.

În figura 3.8 se prezintă variația probabilității $P_n$ a evenimentului în care $n$ electroni se vor găsi într-o loje sferică iar ceilalți în restul spațiu-

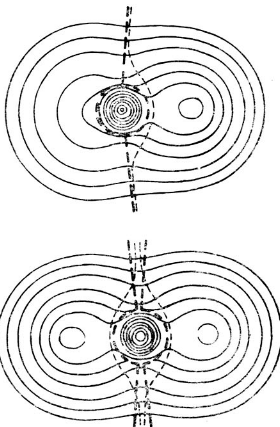


Fig. 3.7. — Partiția virială și în loje pentru moleculele BeH și HBeH.

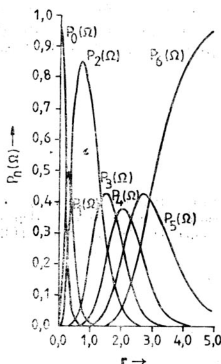



Fig. 3.8. — Probabilitatea de apariție a diferitelor evenimente electronice. Reprodusă după Daudel și colab. [13].

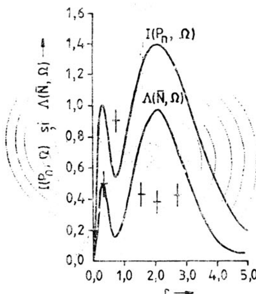



Fig. 3.9. — Partiția în trei loje. Reprodusă după Daudel și colab. [13].

lui, cu raza $r$ a lojei sferice. Se observă că numai $P_2$ atinge o valoare mare corespunzătoare evenimentului determinant. Celelalte probabilități nu ating niciodată o valoare mai mare ca 0,5.

În figura 3.9 se prezintă variația funcției lipsă de informație, $I$. Se vede că această funcție prezintă un maxim unic la valoarea $r = 0,7$, tocmai la valoarea la care $P_2$ își atinge maximul (0,85). Loja sferică corespunzătoare este *loja corpului atomic*. În figura 3.9 mai este reprezentată și fluctuația numărului de electroni, $N$, în loja centrală. Fluctuația $\Lambda$ este diferența între valoarea medie a pătratului acestui număr, $\overline{N^2}$ și pătratul valorii medii a lui $N$, $(\overline{N})^2$.

Se observă că $\Lambda$ și $I$ ating valoarea minimă pentru aceeași valoare $r$. *Cea mai bună partiție în loje corespunde valorii minime a fluctuației numărului de electroni în loje.*

În continuare, vom căuta o partiție în trei loje, care să includă o împărțire a distribuției electronilor de valență. Se consideră, din nou, loja sferică centrală de rază $r$. Restul spațiului se va împărți printr-un con cu unghiul $\alpha$ centrat pe nucleul B și avînd ca axă linia BH. Figura 3.10 permite compararea partiției Bader cu cea mai bună împărțire în trei loje.

Loja centrală, în cazul partiției în trei loje, are aproximativ aceeași rază ca și în cazul partiției în două loje ; unghiul $\alpha$ este de 73°. Evenimentul determinant corespunde prezenței a doi electroni în fiecare loje. Se poate spune că distribuția electronică de valență este impărțită într-o loje bielectronică de legătură BH și loja unei perechi neparticipante, aceasta fiind mult mai voluminoasă decît loja de legătură. Aceasta este în acord cu unul din postulatele de bază ale teoriei lui Gillespie asupra geometriei moleculare [14] (vezi de asemenea paragraful 2.2.2).

Pe deasupra, se observă și că fragmentul virial BH este foarte asemănător cu loja de legătură BH. De cîte ori apare o astfel de concordanță se poate spune că s-a obținut o partiție „aristică" (de la cuvîntul grecesc αριστος ce înseamnă cel mai bun) deoarece pentru un astfel de fragment sînt indeplinite condițiile :

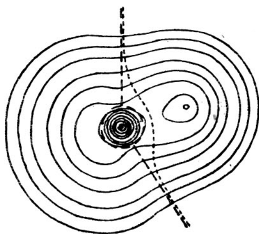


Fig. 3.10. — Partiția virală și în loje pentru molecula de BH. Reprodusă după Daudel și colab. [13].

a) teorema virialului este satisfăcută,
b) funcția lipsă de informație prezintă un minim,
c) fluctuația este minimă,
d) fragmentul este transferabil de la o moleculă la alta,

e) corelația electronică este maximă în fragment și minimă între două fragmente diferite.

*Aceste cinci criterii dau un sens fizic real conceptului de legătură chimică.* Ultimul din aceste criterii a fost demonstrat de Bader [12].

În paragraful 2.1.1 s-a stabilit că o corelație între electroni apare dacă densitatea de probabilitate $P(M_a, M_b)$ de a găsi un electron în punctul $M_a$ și simultan unul în $M_b$, diferă de produsul densităților $p(M_a) \cdot p(M_b)$ de a găsi un electron în punctul $M_a$ și celălalt în $M_b$.

Astfel, dacă se scrie :

$$P(M_a, M_b) = p(M_a)p(M_b)[1 + f(M_a, M_b)]$$

funcția $f(M_a, M_b)$ măsoară direct efectul de corelație. Deseori această funcție are valori negative, deoarece corelația reduce probabilitatea de a găsi doi electroni în aceeași regiune mică a spațiului.

Pornind de la această expresie, Bader a putut să arate că fluctuația $\Lambda$ a numărului de electroni în loja $\Omega$ este dată de expresia următoare :

$$\Lambda = \bar{N} + \int_{\Omega} p(M_a)p(M_b)f(M_a, M_b)\, dv_a\, dv_b$$

De obicei, integrala are o valoare negativă, ce reprezintă „gaura Fermi" a corelației. De aceea, valoarea minimă a fluctuației corespunde valorii maxime a modulului integralei de corelație. Deoarece lojele bune corespund la valori mici pentru $\Lambda$, ele vor corespunde unei corelații puternice în interiorul lojelor. Ca o consecință, corelația între două loje este minimizată.

Se poate da acum o bază profundă teoriei lui Gillespie asupra geometriei moleculare. Să considerăm o moleculă ca amoniacul. Din cele găsite pentru BH se poate anticipa că în jurul nucleului de azot se va găsi o loje — corp atomic — bielectronică. În cadrul evenimentului determinant, 8 electroni vor rămîne în afara acestei loje : patru cu spinul $+\dfrac{1}{2}\, h/2\pi$ și patru cu spinul $-\dfrac{1}{2}\, h/2\pi$.

Din cele arătate asupra pozițiilor cele mai probabile ale electronilor în atom (paragraful 1.2.5), se poate anticipa că electronii ce au același spin vor tinde să formeze între ei și cu nucleul de azot unghiuri tetraedrice (109°28′). Totuși, în setul cel mai probabil al pozițiilor electronice există de obicei o pereche de electroni cu spin opus la nucleu. De aceea, putem

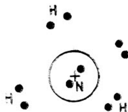



Fig. 3.11 — Evenimentul electronic determinant pentru molecula $NH_3$.

prevedea prezența unei astfel de perechi în vecinătatea fiecărui nucleu de hidrogen. Această situație este descrisă în figura 3.11, în care se vede că cele trei nuclee de hidrogen tind să formeze cu nucleul de azot unghiuri de

109°28′. Putem să prevedem pentru molecula de $NH_3$ prezența unei loje a perechii neparticipante și trei loje bielectronice NH situate în jurul lojei corpului atomic al azotului. Perechea neparticipantă fiind mai voluminoasă ca lojele de legătură se poate prevedea că, de fapt, unghiul HNH va fi ceva mai mic ca 109°28′. Valoarea experimentală este de 107°.

Această analiză sugerează posibilitatea prevederii geometriilor moleculare pe baza următoarelor postulate, larg folosite de Gillespie [14]: dacă într-o partiție bună în loje a unei molecule există numai loje bielectronice de legătură și loje ale perechilor neparticipante, axele lojelor tind să formeze unghiurile maxim posibile. Mai mult, deoarece lojele perechilor neparticipante sînt mai voluminoase, ele vor tinde să înconjoare corpul atomic pe un domeniu maxim posibil. De aceea, lojele perechilor neparticipante vor ocupa acele poziții care le oferă maximum de spațiu.

Din prima regulă putem anticipa că aranjamentul lojelor în jurul lojei corp atomic va depinde în principal de numărul lor:

a) dacă sînt două loje, aranjamentul va fi liniar,
b) dacă sînt trei, va fi plan triunghiular,
c) dacă sînt patru, va fi tetraedric,
d) dacă sînt cinci va fi o bipiramidă trigonală,
e) dacă sînt șase va corespunde unui octaedru regulat.

În tabelul 3.2 sînt date exemple de unghiuri de legătură determinate experimental pentru atomi în care loja corp atomic este înconjurată de patru loje bielectronice. Se observă că unghiurile de legătură nu sînt departate de unghiul tetraedrului.

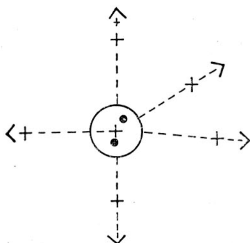


Fig. 3.12. — Structura de bipiramidă trigonală.

*Tabelul 3.2*

Valorile anumitor unghiuri de legătură

| | |
|---|---|
| $OH_2$ | 104,5 ± 0,1° |
| $NH_3$ | 107,3 ± 0,2 |
| $OF_2$ | 103,2 ± 1 |
| $OCl_2$ | 110,8 ± 1 |
| $O(CH_3)_2$ | 111 ± 3 |

Pentru a arăta eficiența celei de-a doua reguli să considerăm cazul a cinci loje bielectronice ce înconjoară un corp atomic central (fig. 3.12). Lojele vor fi dispuse după un aranjament bipiramidal. Este ușor de văzut că, pentru un astfel de aranjament, există mai mult spațiu între pozițiile ecuatoriale decît între cele axiale: o pereche de electroni într-o poziție ecuatorială are numai două perechi vecine la 90°; în poziția axială are trei perechi vecine la 90°. De aceea, pentru toți compușii prezentați în figura 3.12, perechile neparticipante vor ocupa întotdeauna pozițiile ecuatoriale.

Multe alte exemple interesante sînt descrise în cartea lui Gillespie.

# Bibliografie


1. R. F. W. Bader (comunicare personală).
2. R. F. W. Bader, *An Introduction to the Electronic Structure of Atoms and Molecules*, Clarke, Irwin and Co., 1970.
3. F. Grimaldi, A. Lecourt, C. Moser, *Internat. J. Quantum Chem.*, **1**, 153 (1967).
4. R. Daudel, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **235**, 886 (1952); M. Roux, R. Daudel, *Compt Rend. Acad. Sci.*, **240**, 90 (1955); M. Roux, S. Besnainou, R. Daudel, *J. Chimie Phys.*, **54**, 218 (1956).
5. M. Roux, M. Cornille, L. Burnelle, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1009 (1962); R. F. W. Bader, W. H. Henneker, P. E. Cade, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3341 (1967); R. F. W. Bader, I. Keaveny, P. E. Cade, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3381 (1967); B. J. Ransil, J. J. Sinai, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4050 (1967); M. J. Hazelrigg, P. Politzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1009 (1969); P. E. Cade, *Trans. Am. Crystallogr. Ass.* **8**, 1 (1972).
6. R. Daudel, *Rev. Scientifique*, **87**, 162 (1947).
7. E. Segré, *Phys. Rev.*, **71**, 274 (1947).
8. J. I. Vargas, *M. T. P. Int. Rev. Sci. Série* 1, **8**, 75 (1971).
9. P. Coppens, *M. T. P. Informational Review of Science*, Physical Chemistry Series II, Butterworths, London, 1975.
10. A. Pullman, în *Aspect de la Chimie Quantique Contemporaine* (Eds. A. Pullman and R. Daudel), CNRS, Paris, 1971.
11. R. F. W. Bader, P. M. Beddall, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3320 (1972); R. F. W. Bader, P. M. Beddall, J. Jr. Peslak, *J. Chem. Phys.*, **58**, 557 (1973); R. F. W. Bader, A. J. Duke, R. R. Messer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 7715 (1973); G. R. Runtz, Ph. D. Thesis, McMaster University, 1973.
12. R. Bader, *Localization and Delocalization in Quantum Chemistry*, Reidel, 1975.
13. R. Daudel, R. F. W. Bader, M. E. Stephens, D. S. Borett, *Can. J. Chem.*, **52**, 1310 (1974).
14. R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, London, 1972.

**Partea a II-a**

# Metode şi aplicaţii ale chimiei cuantice

# 4

# Privire generală asupra metodelor ab initio în chimia cuantică

## 4.1. Calculul funcțiilor de undă electronice aproximative

În acest paragraf se va face un scurt rezumat al principalelor probleme descrise în prima parte. Înainte de a intra în detalii de calcul și de a trece la aplicații explicite vom trece în revistă principalele formule și aproximațiile care stau la baza lor.

Unul din dezideratele fizicii cuantice moleculare este rezolvarea ecuației lui Schrödinger independentă de timp :

$$H\Gamma_i = W_i \Gamma_i \tag{4.1}$$

În cazul unei molecule conținînd $N$ nuclee și $n$ electroni, ecuația (4.1) poate fi scrisă mai explicit, utilizînd notațiile clasice :

$$\left( -\sum_{J=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2M_J} \nabla_J^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^{n} \nabla_j^2 - \sum_{j=1}^{n} \sum_{J=1}^{N} \frac{Z_J e^2}{r_{jJ}} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq j'}}^{n} \sum_{j'=1}^{n} \frac{e^2}{r_{jj'}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq J'}}^{N} \sum_{J'=1}^{N} \frac{Z_J Z_J e^2}{r_{JJ'}} \right) \Gamma_i = W_i \Gamma_i \tag{4.2}$$

Funcția de undă totală $\Gamma_i$ depinde de $3N + 3n$ coordonate nucleare și electronice. Setul de valori $W_i$ reprezintă spectrul hamiltonianului $H$ asociat energiei totale a moleculei. Acest hamiltonian poate fi scris sub forma :

$$H = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \tag{4.3}$$

unde $T_N$ și $T_e$ sînt operatorii energiei cinetice a nucleelor și electronilor, iar $V_{NN}$, $V_{ee}$ și $V_{Ne}$ sînt operatorii energiei potențiale nucleare, electronice și de interacție.

După cum am arătat (paragraful 2.1.2), aproximația Born-Oppenheimer permite separarea mișcării electronilor de cea a nucleelor. Aceasta

înseamnă că funcția de undă totală poate fi scrisă ca produsul funcției nucleare și funcției electronice.

$$\Gamma_i(1, 2, \ldots, J, \ldots, N; 1, 2, \ldots, j, \ldots, n) =$$

$$= \phi_i(1, 2, \ldots, J, \ldots, N)\psi_i(1, 2, \ldots, j, \ldots, n) \qquad (4.4)$$

Funcțiile de undă electronice sînt obținute prin rezolvarea ecuației corespunzătoare părții electronice :

$$(T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN})\psi_i = u_i\psi_i \qquad (4.5)$$

pentru orice configurație nucleară.

În acest mod poate fi obținut un set de funcții proprii $\psi_i$ și unul de valori proprii $u_i$ pentru orice alegere a coordonatelor nucleare. Fiecărei valori $u_i$ îi va corespunde o curbă sau o hipersuprafață, în funcție de numărul de nuclee din moleculă (două, trei sau mai multe). Funcțiile de undă nucleare sînt obținute prin rezolvarea așa-numitei ecuații nucleare :

$$(T_N + u_i)\phi_i = W_i\phi_i \qquad (4.6)$$

unde termenul potențial $u_i$ nu este altceva decît energia electronică totală a unei stări date ($i$) a sistemului. De aceea, $u_i$ este numit în mod obișnuit, în cazul general, hipersuprafață a energiei potențiale a moleculei. Odată cunoscut $u_i$, numeric sau analitic, ecuația nucleară poate fi rezolvată. Trebuie reamintit că $\phi_i$ depinde de $3N$ variabile, dintre care 3 sînt asociate mișcării de translație a centrului de masă, iar 3 (2 pentru moleculele lineare) rotației întregului sistem. De aceea $\phi_i$ ($i = 1, 2, \ldots, N$) poate fi simplificată, putînd fi scrisă în termenii unei funcții de translație și a uneia de rotație-vibrație, dintre care prima este bine cunoscută, fiind soluția ecuației corespunzătoare mișcării unei particule într-o cutie.

Soluțiile ecuației pentru rotație-vibrație depind de forma energiei potențiale și conțin de obicei termeni de rotație, de vibrație și termeni de interacție. Această problemă va fi analizată în paragraful 4.2.5. Dacă revenim la ecuația electronică, pentru o configurație nucleară dată, termenul energiei potențiale $V_{NN}$ este constant și ecuația (4.5) poate fi scrisă într-o formă simplificată :

$$(T_e + V_{Ne} + V_{ee})\psi_i = E_i\psi_i \qquad (4.7)$$

sau :

$$H\psi_i = E_i\psi_i \qquad (4.8)$$

unde :

$$E_i = u_i - V_{NN} \qquad (4.9)$$

Ecuația electronică poate fi scrisă mai explicit folosind sistemul de unități atomice ca :

$$\left(-\frac{1}{2}\sum_j \nabla_j^2 - \sum_j\sum_J \frac{Z_J}{r_{jJ}} + \sum_{j<j'}\sum \frac{1}{r_{jj'}}\right)\psi_i = E_i\psi_i \qquad (4.10)$$

Această ecuație are o soluție exactă numai cînd $n = 1$. Cu toate acestea, soluțiile exacte pot să fie dezvoltate întotdeauna după determinanți Slater, a căror combinație lineară descrie configurația respectivă (paragraful 2.1.5) :

$$\psi_i = \sum_{k=1}^{\infty} C_{ik}\Phi_k \tag{4.11}$$

unde $\Phi_k$ este un produs antisimetrizat de $n$ spin-orbitale. În practică, baza $\Phi_k$ este truncheată, iar prin folosirea metodei interacției configuraționale se poate obține o funcție de undă aproximativă :

$$\psi_{i_{\text{app}}} = \sum_{k=1}^{f} C_{ik}\Phi_k \tag{4.12}$$

Coeficienții $C_{ik}$ și, prin urmare, soluția aproximativă a ecuației (4.10) sînt obținuți prin procedeul variațional clasic care constă în rezolvarea unui sistem secular și a unei ecuații seculare.

Metoda interacției configuraționale necesită evaluarea integralelor între determinanți Slater folosind binecunoscutele reguli ale lui Slater [1]. În locul utilizării expresiei (4.12) se poate reține numai o singură configurație, adică un determinant unic în cazul sistemelor strat-închis, astfel că prin aplicarea teoremei variaționale, orbitalele introduse în acest determinant vor fi cele mai bune în sens energetic. Aceasta conduce la metoda Hartree-Fock restrictivă (RHF) pentru sistemele strat-închis ($2n$ electroni) :

$$\psi_{i_{\text{app}}} = \det \phi'_1\overline{\phi}'_1 \ldots \phi'_n\overline{\phi}'_n \tag{4.13}$$

unde orbitalele $\phi'_i$ sînt obținute prin rezolvarea ecuațiilor Hartree-Fock:

$$h^{\text{HF}}\phi'_i = \sum_j \varepsilon_{ij}\phi'_j \tag{4.14}$$

unde operatorul Hartree-Fock este dat de :

$$h^{\text{HF}}_{(\mu)} = -\frac{1}{2}\nabla^2_\mu - \sum_{J=1}^{N}\frac{Z_J}{r_{\mu J}}\sum_j \left[2J'_j(\mu) - K'_j(\mu)\right] \tag{4.15}$$

sau :

$$h^{\text{HF}}_{(\mu)} = h^N(\mu) + \sum_j \left[2J'_j(\mu) - K'_j(\mu)\right] \tag{4.16}$$

Întrucît acest hamiltonian depinde, prin intermediul operatorilor bielectronici, de soluțiile $\phi'_i$, ecuațiile pot fi rezolvate printr-un procedeu iterativ pînă la obținerea selfconsistenței. Deoarece setul de bază nu este unic definit în spațiul Hartree-Fock, ecuațiile Hartree-Fock pot fi rezolvate dacă sînt scrise în forma echivalentă :

$$h^{\text{HF}}_{(\mu)}\phi_i = \varepsilon_{ii}\phi_i \tag{4.17}$$

chiar pentru un set de funcţii monoelectronice ortogonalizate; ca urmare, ecuaţiile (4.14) pot conduce la diferite tipuri de orbitale, iar ecuaţia de pseudovalori proprii (4.17) va conduce la aşa-numitele orbitale canonice delocalizate pe întreaga moleculă.

Datorită imposibilităţii rezolvării în general a ecuaţiei (4.17) pentru un sistem molecular, forma explicită a funcţiilor $\phi_i$ nu a fost specificată. Funcţiile necunoscute ($\phi_i$) pot fi dezvoltate în termenii unui set de bază oarecare şi, după cum s-a arătat, făcînd apel la aproximaţia LCAO (paragraful 2.1.4), orbitalele moleculare pot fi dezvoltate în raport cu funcţii localizate pe atomi (orbitalele atomice ($\chi$)) :

$$\phi_i = \sum_{p=1}^{m} C_{ip}\chi_p \tag{4.18}$$

funcţiile $\chi_p$ fiind analitic cunoscute, rămîn necunoscuţi coeficienţii $C_{ip}$. În felul acesta, în cadrul metodei Hartree-Fock putem vorbi mai curînd de cei mai buni coeficienţi decît de cele mai bune orbitale moleculare.

După cum s-a arătat (paragraful 2.1.4), ecuaţiile Hartree-Fock pot fi înlocuite cu ecuaţiile Roothaan :

$$\sum_{p=1}^{m} C_{ip} \int \chi_q^* \, h^{\mathrm{HF}} \chi_p \, \mathrm{d}v = \sum_{p=1}^{m} C_{ip}\varepsilon_{ii} \int \chi_q^* \chi_p \mathrm{d}v \tag{4.19}$$

sau

$$\sum_p C_{ip} \left(h_{\mathrm{pq}}^{\mathrm{HF}} - \varepsilon_i S_{pq}\right) = 0 \tag{4.20}$$

Aceste ecuaţii pot fi scrise matriceal astfel :

$$\mathbf{HC} = \mathbf{\Delta C}E \tag{4.21}$$

Elementele de matrice corespunzătoare operatorului Hartree-Fock pot fi scrise explicit, în raport cu setul atomic de bază ales (pentru $\chi$ reali), sub forma :

$$h_{pq}^{\mathrm{HF}} = \int \chi_p(1)\left(-\frac{\nabla_1^2}{2}\right)\chi_q(1)\mathrm{d}v_1 + \sum_J \int \chi_p(1)\left(-\frac{Z_J}{r_{1J}}\right)\chi_q(1)\mathrm{d}v_1 +$$
$$+ \sum_j \sum_r \sum_s C_{jr}C_{js}\left[2\int \chi_p(1)\chi_q(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_r(2)\chi_s(2)\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2 - \right.$$
$$\left. - \int \chi_p(1)\gamma_r(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_{s}(2)\chi(2)\,\mathrm{d}v_1\mathrm{d}v_2\right] \tag{4.22}$$

sau, într-o formă mai concisă :

$$h_{pq}^{\mathrm{HF}} = h_{pq}^{\mathrm{N}} + \sum_r \sum_s D_{rs}(2\langle pq|rs\rangle - \langle pr|qs\rangle) \tag{4.23}$$

unde

$$D_{rs} = \sum_j C_{jr} C_{js}$$

reflectă dependența operatorului Hartree-Fock de soluțiile ecuațiilor.

Deoarece sistemul pseudosecular (4.20) poate fi rezolvat iterativ pînă la atingerea selfconsistenței, metoda Roothaan este cunoscută sub denumirea de metoda SCF-LCAO-MO.

În rezumat, ecuația electronică este de obicei rezolvată pentru molecule considerînd un singur determinant Slater construit pe baza unor funcții LCAO care să se apropie cît mai mult posibil de limita Hartree-Fock. După aceea, orbitalele moleculare SCF obținute permit scrierea unor determinanți Slater care pot fi utilizați într-o tratare CI mai mult sau mai puțin sofisticată.

Pînă acum, funcțiile de undă Hartree-Fock aproximative s-au referit la sistemele strat-închis, pentru care toate orbitalele moleculare erau dublu ocupate, cele mai bune orbitale moleculare fiind obținute în cadrul procedeului RHF prin rezolvarea ecuațiilor (4.14). Trebuie încă odată accentuat că forma explicită a operatorului monoelectronic depinde de soluția și, prin urmare, și de modul de ocupare al orbitalelor. De aceea, pentru sistemele strat-deschis, operatorul Hartree-Fock (4.16) nu mai poate fi aplicat, deoarece operatorii bielectronici vor depinde de configurația aleasă. Pentru sistemele strat-deschis au fost propuse două metode: metoda Hartree-Fock restrictivă în raport cu spinul pentru strat-deschis a lui Roothaan [2] și metoda Hartree-Fock nerestrictivă în raport cu spinul pentru strat-deschis a lui Pople și Nesbet [3]. În continuare vor fi descrise pe scurt aceste două metode.

Pentru a conserva funcțiile proprii operatorilor de spin, metodele RHF separă funcția de undă într-o parte corespunzătoare stratului închis, fiind descrisă de orbitale moleculare dublu ocupate, și o parte corespunzătoare stratului deschis, descrise de orbitale moleculare simplu ocupate, funcția de undă, astfel obținută fiind cea mai bună în sens Hartree-Fock. Astfel, pentru o stare de dublet:

$$\psi^{\mathrm{RHF}} = |\phi_1\overline{\phi}_1 \ldots \phi_n\overline{\phi}_n\phi_{n+1}| \tag{4.24}$$

Energia corespunzătoare unei funcții de undă (4.24) va conține o contribuție a stratului-închis, a stratului-deschis și un termen de interacție, putînd fi scrisă ca:

$$E = 2\sum_{i=1}^{n} h_i^{\mathrm{N}} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}(2J_{ij} - K_{ij}) + h_{n+1}^{\mathrm{N}} + \sum_{j=1}^{n}(2J_{jn+1} - K_{jn+1}) \tag{4.25}$$

Minimizarea energiei prin metoda variațională conduce la rezolvarea a două ecuații, una pentru stratul închis și alta pentru cel deschis. Deși operatorul Hartree-Fock este ceva mai complicat, aceste două ecuații pot fi reduse la o problemă de valori proprii de același tip ca pentru straturile închise. Cititorul interesat poate consulta articolul original a lui Roothaan, în care problema este tratată în detaliu.

Metoda Hartree-Fock nerestrictivă pleacă de la un punct de vedere cu totul diferit. Deoarece numărul de electroni de un anumit spin este diferit de cel al electronilor de spin opus iar repulsia mutuală dintre electroni depinde de starea lor de spin, nu există nici un motiv ca orbitalele asociate părţii corespunzătoare stratului închis şi care au funcţii de spin diferite, să fie identice. De aceea, s-a propus o funcţie de undă nerestrictivă în raport cu spinul, de forma :

$$\psi^{UHF} = |a_1(1) \ldots a_{n+1}(n+1) b_1(n+2) \ldots b_n(2n+1)| \tag{4.26}$$

în care $a_i$ şi $b_i$ sînt spin-orbitalele avînd funcţia de spin $\alpha$, respectiv $\beta$. Energia asociată acestei funcţii de undă este :

$$E = \sum_i^{\alpha+\beta} h_i^N + \frac{1}{2} \sum_i^{\alpha+\beta} \sum_j^{\alpha+\beta} J_{ij} - \frac{1}{2} \left( \sum_i^{\alpha} \sum_j^{\alpha} + \sum_i^{\beta} \sum_j^{\beta} \right) K_{ij} \tag{4.27}$$

Prin rezolvarea celor două probleme de valori proprii :

$$h^\alpha a_i = \varepsilon_i^\alpha a_i \quad \text{şi} \quad h^\beta b_i = \varepsilon_i^\beta b_i \tag{4.28}$$

unde :

$$h^\alpha = h^N + \sum_j^{\alpha} J_j + \sum_j^{\beta} J_j - \sum_j^{\alpha} K_j \tag{4.29}$$

şi :

$$h^\beta = h^N + \sum_j^{\beta} J_j + \sum_j^{\alpha} J_j - \sum_j^{\alpha} K_j \tag{4.30}$$

se obţin cele mai bune funcţii $a_i$ şi $b_i$.

Deoarece funcţia de undă obţinută nu este funcţie proprie operatorului de spin $S^2$, ea nu va descrie o stare de spin pură. Pînă acum, calculele de tip Hartree-Fock privind sistemele cu strat-deschis sînt dificil de efectuat, întrucît metodologia nu este unic definită, iar orbitalele obţinute, chiar în formă canonică, nu permit o interpretare la fel de uşoară ca în cazul sistemelor cu strat-închis.

În practică este necesară alegerea metodei de rezolvare a unei probleme concrete, cum ar fi analiza configuraţională sau conformaţională, interpretarea spectrelor, studierea unui mecanism de reacţie etc. Cum natura moleculelor (sau atomilor) este deja cunoscută, problema care rămîne de rezolvat este aceea a studierii diferitelor stări, care pot prezenta interes, ceea ce sugerează metoda care trebuie utilizată (CI, Hartree-Fock pentru strat deschis sau închis etc.) şi regiunea din hipersuprafaţa de energie ce trebuie analizată. O secvenţă obişnuită de operaţii este redată în cele ce urmează, pentru a familiariza cititorul cu aplicaţiile ce vor fi prezentate ulterior:

a) Deoarece de obicei se utilizează aproximaţia LCAO, este necesară alegerea unui set de bază. În alegerea acestui set se ţine seama de precizia cerută, de numărul de electroni şi de tipul de informaţii ce trebuie obţinute.

b) Setul de bază fiind cunoscut, ecuațiile Hartree-Fock-Roothaan (și CI) pot fi rezolvate pentru una sau mai multe configurații nucleare într-o stare electronică aleasă. Acest lucru necesită calcularea unui număr mare de integrale atomice (și moleculare) mono- și bielectronice, după care urmează calculul propriu-zis SCF (și CI). Această etapă se poate realiza utilizînd programe de calcul puse la dispoziție de o „bibliotecă de programe", cum ar fi Quantum Chemistry Program Exchange [4]. În felul acesta se pot obține rezultate numerice privind regiunea explorată a hipersuprafeței energiei potențiale.

c) Odată cunoscute, funcția de undă și hipersuprafața, se poate realiza o analiză mai mult sau mai puțin sofisticată. De exemplu, se poate încerca rezolvarea ecuației nucleare, se pot obține proprietăți moleculare utilizînd funcția de undă, poate fi introdusă o perturbație externă și analizat răspunsul funcției de undă sau poate fi dedus un mecanism de reacție imaginînd o cale posibilă pentru reacție.

În finalul acestui paragraf vom discuta și cîteva aspecte ale abordării semiempirice a problemei. După cum am arătat, tratarea teoretică depinde de numărul de electroni din sistem; acest număr va determina numărul de orbitale moleculare implicate, numărul de configurații luate în considerare în CI, precum și gradul sistemului de ecuații care urmează să fie rezolvat. În multe sisteme chimice, numărul de electroni este atît de mare încît devine imposibilă rezolvarea făcînd apel la tehnologia actuală. Este posibilă depășirea acestei dificultăți prin introducerea unor simplificări.

O cale posibilă este aceea a introducerii „aproximației corpului atomic sau molecular" (vezi paragrafele 2.2.4, 2.2.5 și 2.2.6) prin care un anumit număr de electroni sînt înglobați în corpul atomului sau moleculei. Electronii rămași și care se găsesc în cîmpul potențial creat de corpul atomic sau molecular încărcat pozitiv, sînt considerați a fi responsabili de principalele proprietăți ale sistemului. Toate ecuațiile introduse rămîn valabile, singura modificare fiind aceea a introducerii hamiltonianului corpului atomic $h^c$ în locul hamiltonianului $h^N$. În acest fel, hamiltonianul monoelectronic se scrie:

$$h = h^c + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \tag{4.31}$$

unde $h^c$ depinde implicit de orbitalele necunoscute ale electronilor înglobați în corpul atomic, iar $J_{ij}$ ($K_{ij}$) conțin numai contribuția electronilor rămași; aceștia pot fi electroni de valență sau electroni $\pi$, fapt ce conduce la diferite niveluri de aproximație.

Este evident faptul că trebuie făcute unele presupuneri privind calcularea integralelor corpului atomic. Un mod de abordare ar rezulta din compararea cu valorile calculate explicit, ceea ce dă indicații privind comportarea elementelor de matrice ale lui $h^c$; acesta conduce la simularea rezultatelor Hartree-Fock. Un alt mod de abordare, un mod pur semiempiric, face apel la compararea cu proprietățile experimentale, de unde rezultă felul în care ar trebui să se comporte elementele de matrice. Acesta din urmă a condus la binecunoscutele metode semiempirice CNDO, INDO, NDDO, MINDO, Hückel generalizat pentru toți electronii de valență sau Hückel, Pariser-Parr-Pople etc., pentru electronii $\pi$.

Aceste metode semiempirice au condus la rezultate care reflectă mai mult sau mai puţin datele experimentale în funcţie de parametrizarea utilizată şi de tipul proprietăţilor investigate.

## 4.2. Calculul proprietăţilor moleculare

Vom vedea în acest paragraf cum pot fi evaluate, plecînd de la o funcţie de undă cunoscută pentru o stare definită a sistemului, unele proprietăţi moleculare.

După cum s-a arătat în paragraful 1.1.1, o proprietate moleculară va fi descrisă ca o valoare deosebită, măsurabilă printr-un experiment oarecare şi corelată cu un operator. Valoarea medie pentru mărimea $G$ va fi dată de:

$$\langle G \rangle = \int \psi^* G_{op} \psi \mathrm{d}\tau \tag{4.32}$$

sau

$$\langle G \rangle = \langle \psi | G_{op} | \psi \rangle \tag{4.33}$$

cu

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \tag{4.34}$$

funcţia de undă fiind normalizată.

### 4.2.1. Matricele de densitate

Înainte de a merge mai departe, să ne reamintim cîteva caracteristici ale funcţiei de undă.

Normalizarea funcţiei:

$$\int \psi^*(x_1 \ldots x_n)\psi(x_1 \ldots x_n)\mathrm{d}x_1 \ldots \mathrm{d}x_n = 1 \tag{4.35}$$

unde $x_i$ include toate variabilele pentru electronul $i$, înseamnă pur şi simplu că în spaţiu există un set de $n$ electroni. Dacă asociem fiecărei variabile o valoare definită (desemnînd poziţia în spaţiu şi spinul), expresia:

$$\psi^*(x_1 \ldots x_n)\, \psi(x_1 \ldots x_n)\, \mathrm{d}x_1 \ldots \mathrm{d}x_n \tag{4.36}$$

dă posibilitatea de a găsi cele $n$ particule în configuraţia aleasă. Dacă vom efectua integrala pentru toate situaţiile posibile pentru particula $n$, vom obţine probabilitatea de a găsi $(n-1)$ particule în această configuraţie, particula $n$ putînd fi oriunde. Integrarea succesivă pentru celelalte particule va conduce la descreşterea funcţiei de probabilitate, de fiecare dată, cu un ordin, menţinînd totuşi aceeaşi semnificaţie a funcţiei. În final, deşi

vom ajunge la o funcţie normalizată, se pot defini două funcţii, şi anume matricele de densitate de ordinul întîi şi al doilea. Multiplicarea cu $dx_1$ a funcţiei :

$$\int \psi^*(x_1 \ldots x_n)\, \psi(x_1 \ldots x_n)\, dx_2 \ldots dx_n \tag{4.37}$$

va da probabilitatea de a găsi prima particulă în configuraţia $x_1$ (poziţia şi spinul), celelalte fiind oriunde.

Desigur, acest lucru poate fi făcut pentru oricare altă particulă $i$, particulele fiind indiscernabile. Ţinînd seama de acest fapt, vom multiplica funcţia (4.37) cu numărul particulelor şi vom defini funcţia :

$$\gamma(x_1 x_1') = n \int \psi(x_1 \ldots x_n)\, \psi^*(x_1' \ldots x_n)\, dx_2 \ldots dx_n, \qquad \text{pentru } x_1 = x_1' \tag{4.38}$$

cunoscută ca matricea densităţii de ordinul întîi. Această funcţie nu va mai defini o probabilitate, deoarece prin integrare nu conduce la unitate ci la numărul particulelor (electronilor) din sistem. Prezenţa celor două variabile $x_1$ şi $x_1'$ ne permite să distingem între cele două funcţii aflate sub semnul de integrare, fapt ce se va dovedi folositor mai departe. Deoarece această primă funcţie reduce informaţia conţinută în funcţia de undă la o nouă funcţie monoelectronică, ea va fi de o mare importanţă în stabilirea tuturor proprietăţilor care depind intrinsec de variabilele unui singur electron, oriunde s-ar găsi acesta.

Cum alte proprietăţi depind de comportarea unei perechi de particule (de exemplu prin distanţa dintre ele) este importantă introducerea într-un mod asemănător a unei funcţii care să depindă de variabilele a doi electroni. Astfel, funcţia :

$$\int \psi(x_1 x_2 \ldots x_n)\, \psi^*(x_1 x_2 \ldots x_n)\, dx_3 \ldots dx_n \tag{4.39}$$

va oferi informaţii privind probabilitatea de a găsi perechea (1, 2) într-o configuraţie dată. Şi mai mult, o matrice de densitate de ordinul al doilea poate fi definită prin relaţia :

$$\Gamma(x_1 x_2 x_1' x_2') = n(n-1) \int \psi(x_1 x_2 \ldots x_n) \psi^*(x_1' x_2' \ldots x_n)\, dx_3 \ldots dx_n \tag{4.40}$$

pentru $x_1' = x_1$ şi $x_2' = x_2$. În acelaşi fel pot fi definite matrice de densitate de ordin superior, dar cum nici una dintre proprietăţi nu depinde intrinsec de trei electroni, acest lucru nu ar fi de nici o utilitate.

Matricele de densitate $\gamma(x_1 x_1')$ şi $\Gamma(x_1 x_1' x_2 x_2')$ pot fi reduse avînd în vedere că variabila $x$ se referă atît la poziţie cît şi la spin. Integrarea după spin conduce la matricele de densitate reduse. Într-adevăr, dacă $x_1 = r_1 \times \times s_1$ şi $x_2 = r_2 \times s_2$, se va obţine :

$$\gamma(r_1 r_1') = n \int \psi(1, \ldots, n) \psi^*(1', \ldots, n) ds_1 dx_2 \ldots dx_n \tag{4.41}$$

$$\Gamma(r_1 r_2 r_1' r_2') = n(n-1) \int \psi(1, 2, \ldots, n) \psi^*(1', 2', \ldots, n) ds_1 ds_2 dx_3 \ldots dx_n \tag{4.42}$$

Vom reveni acum la relația (4.32) pentru a evidenția rolul matricelor de densitate. Luînd un operator general $G_{op}$ ca o sumă de operatori mai simpli ce nu depind sau depind de unul, cel mult doi electroni :

$$G_{op} = G_0 + \sum_i G_1(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} G_2(i, j) \tag{4.43}$$

și introducîndu-l în relația (4.32), se obține, ținînd seama de definițiile matricelor de densitate de ordinul întîi sau al doilea

$$G = G_0 + \int_{x_1'=x_1} G_1(1)\gamma(x_1 x_1')\, dx_1 +$$

$$+ \frac{1}{2} \int_{\substack{x_1'=x_1 \\ x_2'=x_2}} G_2(1, 2)\, \Gamma(x_1 x_2 x_1' x_2')\, dx_1 dx_2 \tag{4.44}$$

Acum, importanța marcării cu semnul prim a variabilei reiese clar avînd în vedere că relația (4.32) arată explicit că operatorul operează numai asupra funcției $\psi(x_1 \ldots x_n)$ și o poate chiar transforma, de exemplu, printr-o operație de derivare. Semnul prim permite marcarea funcției pe care operatorul o va transforma, după care integrarea poate fi efectuată egalînd pe $x_1'$ cu $x_1$.

Să considerăm hamiltonianul $H$ și energia corespunzătoare $E$ :

$$H = H_0 + H_1 + H_2 \tag{4.45}$$

unde :

$$H_0 = \sum_{J<J'}^{N} \sum^{N} \frac{Z_J Z_{J'}}{r_{JJ'}} \tag{4.46}$$

$$H_1 = \sum_{i=1}^{n} h(i) = \sum_{i=1}^{n} \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2(i) - \sum_{J=1}^{N} \frac{Z_J}{r_{iJ}} \right] \tag{4.47}$$

$$H_2 = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} h(i,j) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{n} \sum_{j=1}^{n} \frac{1}{r_{ij}} \tag{4.48}$$

Atunci :

$$E = H_0 + \int_{x_1'=x_1} \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2(1) - \sum_{J=1}^{N} \frac{Z_J}{r_{1J}} \right] \gamma(x_1 x_1')\, dx_1 +$$

$$+ \frac{1}{2} \int_{\substack{x_1'=x_1 \\ x_2'=x_2}} \frac{1}{r_{12}}\, \Gamma(x_1 x_2, x_1' x_2')\, dx_1 dx_2 \tag{4.49}$$

De remarcat este faptul că pînă acum nu a fost introdusă nici o aproximaţie privind funcţia de undă. Ce se va întîmpla dacă s-ar utiliza una dintre cele mai simple expresii pentru funcţia de undă? În cazul funcţiei de undă Hartree-Fock scrisă ca:

$$\psi^{HF}(1, 2, \ldots, n) = |\phi_1(x_1)\phi_2(x_2)\ldots\phi_n(x_n)| \tag{4.50}$$

aplicarea formulei (4.38) conduce la relaţia:

$$\gamma^{HF}(x_1x_1') = \sum_i \phi_i(x_1)\phi_i^*(x_1') \tag{4.51}$$

spin-orbitalele fiind ortonormale. Cititorul se poate convinge de aceasta în diferite moduri.

Un exerciţiu foarte util ar fi acela de a considera o funcţie de trei particule scrisă explicit cu sau fără operator de antisimetrizare.

O demonstraţie uşoară poate fi făcută după cum urmează:

$$\psi(x_1x_2\ldots x_n) = |\phi_1(x_1)\phi_2(x_2)\ldots\phi_n(x_n)| \tag{4.52}$$

sau, mai explicit:

$$\psi(x_1x_2\ldots x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \phi_1(x_1)\phi_2(x_1)\ldots\phi_n(x_1) \\ \phi_1(x_2)\phi_2(x_2)\ldots\phi_n(x_2) \\ \phi_1(x_n)\phi_2(x_n)\ldots\phi_n(x_n) \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n}}\left\{\phi_1(x_1)\left[\frac{1}{\sqrt{(n-1)!}}\min \phi_1(x_1)\right] - \phi_2(x_1) \times \right.$$

$$\left. \times \left[\frac{1}{\sqrt{(n-1)!}}\min \phi_2(x_1)\right] \ldots \pm \phi_n(x_1)\left[\frac{1}{\sqrt{(n-1)!}}\min \phi_n(x_1)\right]\right\} \tag{4.53}$$

Se poate vedea că:

$$\frac{1}{\sqrt{(n-1)!}}\min \phi_1(x_1) \tag{4.54}$$

nu este decît o funcţie determinant a $(n-1)$ particule, construită cu aceleaşi orbitale, exceptîndu-l pe $\phi_1$. Acelaşi lucru este valabil pentru toate celelalte funcţii scrise între paranteze. Pentru comoditate, vom nota aceste funcţii cu $\Phi^i(x_2\ldots x_n)$, unde $i$ reprezintă orbitalul neutilizat. În felul acesta $\gamma^{HF}(x_1x_1')$ poate fi scrisă ca:

$$\gamma^{HF}(x_1x_1') = n \times \frac{1}{n}\int [\phi_1(x_1)\Phi^1(x_2\ldots x_n) - \phi_2(x_1)\Phi^2(x_2\ldots x_n) \ldots$$

$$\ldots \pm \phi_n(x_1)\Phi^n(x_2\ldots x_n)]^2 \, \mathrm{d}x_2\ldots \mathrm{d}x_n. \tag{4.55}$$

sau

$$\gamma^{HF}(x_1x_1') = \phi_1^*(x_1')\phi_1(x_1)\int \Phi^{1*}(x_2\ldots x_n)\Phi^1(x_2\ldots x_n)\,dx_2\ldots dx_n +$$

$$+ \phi_2^*(x_1')\phi_2(x_1)\int \Phi^{2*}(x_2\ldots x_n)\Phi^2(x_2\ldots x_n)\,dx_2\ldots dx_n \ldots$$

$$\ldots + \phi_n^*(x_1')\phi_n(x_1)\int \phi^{n*}(x_2\ldots x_n)\Phi^n(x_2\ldots x_n) \pm \text{produsele duble} \quad (4.56)$$

Desigur că :

$$\int \Phi^{i*}(x_2\ldots x_n)\Phi^i(x_2\ldots x_n)\,dx_2\ldots dx_n = 1 \quad (4.57)$$

şi

$$\int \Phi^{i*}(x_2\ldots x_n)\Phi^j(x_2\ldots x_n)\,dx_2\ldots dx_n = 0 \quad (4.58)$$

deoarece cei doi determinanţi diferă numai printr-o coloană de funcţii ortogonale şi care prin integrare conduc la zero. Astfel

$$\gamma^{HF}(x_1x_1') = \sum_i \phi_i(x_1)\phi_i^*(x_1') \quad (4.59)$$

Această demonstraţie reprezintă în acelaşi timp o aplicare a regulilor lui Slater.

Să introducem acum aproximaţia LCAO (metoda Roothaan). În acest caz :

$$\phi_i(x) = \sum_{p=1}^{n} C_{ip}\chi_p(x) \quad (4.60)$$

unde setul de bază atomic $\chi_p(x)$ nu este ortogonal, astfel că :

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(x)\chi_q(x)\,dx \quad (4.61)$$

Relaţia (4.51) devine evident :

$$\gamma^{HFR}(x_1x_1') = \sum_i \sum_p \sum_q C_{ip}C_{iq}\chi_p(x_1)\chi_q^*(x_1') \quad (4.62)$$

sau

$$\gamma^{HFR}(x_1x_1') = \sum_p \sum_q D_{pq}\chi_p(x_1)\chi_q^*(x_1') \quad (4.63)$$

unde $D_{pq}$ este matricea densităţii exprimată în setul de bază atomic discret şi care se numeşte în mod obişnuit „matricea densităţii SCF".

Scriind în formalismul CI :

$$\psi^{CI}(x_1\ldots x_n) = \sum_i C_i\Phi_i(x_1\ldots x_n) \quad (4.64)$$

unde $\Phi_i$ sînt determinanți Slater sau combinații ale acestora, care descriu diferitele configurații. Obținerea matricei de densitate de ordinul întîi este puțin mai laborioasă, dar reprezintă tot o aplicație a regulilor lui Slater deja menționate. Pentru mai multe funcții determinant se găsește:

$$\gamma^{CI}(x_1x_1') = \sum_i \sum_j a_{ij}\phi_i(x_1)\phi_j^*(x_1') \qquad (4.65)$$

unde $a_{ij}$ sînt coeficienții produselor de orbitale moleculare obținute dintr-o combinație corespunzătoare a coeficienților din dezvoltarea CI. Aceștia au fost introduși deoarece setul de bază $\phi_i$ este de obicei transformat prin diagonalizarea matricei $a_{ij}$ într-un set de bază natural $\theta_k$ [5].

Matricea de densitate de ordinul întîi ia în acest caz o formă mai folositoare, foarte apropiată de aceea Hartree-Fock. Într-adevăr:

$$\gamma^{CI}(x_1x_1') = \sum_k \eta_k\theta_k(x_1)\theta_k^*(x_1') \qquad (4.66)$$

cu $0 \leqslant \eta_k \leqslant 1$, unde $\eta_k$ este numărul de ocupare al orbitalului $\theta_k$. Această formulă este foarte utilă în calcularea proprietăților monoelectronice pe baza calculelor sofisticate CI. Dacă orbitalele naturale sînt dezvoltate după același set de bază atomic $\phi_i$, se obține:

$$\theta_k = \sum_{p=1}^{m} C_{kp}\chi_p \qquad (4.67)$$

iar expresia (4.66) devine:

$$\gamma^{CI}(x_1x_1') = \sum_p \sum_q \sum_k \eta_k C_{kp}C_{kq}\chi_p(x_1)\chi_q^*(x_1') \qquad (4.68)$$

și, în final:

$$\gamma^{CI}(x_1\,x_1') = \sum_p \sum_q D_{pq}^{CI}\chi_p(x_1)\chi_q^*(x_1') \qquad (4.69)$$

care este formal echivalentă cu (4.63). Astfel, pentru un set de bază atomic ales, calcularea proprietăților este independentă de metoda utilizată și pot fi aplicate aceleași programe de calcul.

Expresia matricei de densitate de ordinul al doilea este mult mai dificil de obținut în diferitele aproximații și de aceea cititorul este sfătuit să apeleze la o bibliografie corespunzătoare [6]. Deși principiul este echivalent, demonstrația este mult mai lungă. Noi vom da numai expresia matricei de densitate de ordinul al doilea în modelul Hartree-Fock:

$$\Gamma^{HF}(x_1x_2x_1'x_2') = (1 - P_{12})\,\gamma^{HF}(x_1x_1')\gamma^{HF}(x_2x_2') \qquad (4.70)$$

unde $P_{12}$ este permutarea responsabilă pentru termenii de schimb din expresia energiei. După cum se observă, matricea de ordinul al doilea are o formă foarte simplă, fiind produsul a două matrice de ordinul întîi.

## 4.2.2. Cîteva proprietăți monoelectronice

Vom studia acum cîteva din proprietățile interne ale distribuției electronice. Prin proprietăți interne vom înțelege proprietățile sistemului izolat fără nici un răspuns la o perturbație externă, ca de pildă un cîmp electric.

### 4.2.2.1. Densitatea electronică

Din definiția matricelor de densitate de ordinul întîi reiese clar că densitatea electronică nu este altceva decît matricea de densitate de ordinul întîi redusă (4.41), unde $r_1 = r_1'$. Astfel:

$$\rho(\mathrm{M}) = \gamma(\mathrm{MM}'), \quad \text{pentru} \quad \mathrm{M} = \mathrm{M}' \tag{4.71}$$

unde M este un punct al spațiului $\mathbb{R}^3$. Pentru funcțiile de undă aproximative se găsește:

$$\rho^{\mathrm{HF}}(\mathrm{M}) = \sum_i \eta_i \phi_i^2(\mathrm{M}) \ (\eta_i = \text{numărul de ocupare 1 sau 2}) \tag{4.72}$$

$$\rho^{\mathrm{HFR}}(\mathrm{M}) = \sum_p \sum_q D_{pq}^{\mathrm{HF}} \chi_p^*(\mathrm{M}) \chi_q(\mathrm{M}) \tag{4.73}$$

$$\rho^{\mathrm{CI}}(\mathrm{M}) = \sum_k \eta_k \theta_k^2(\mathrm{M}) = \sum_p \sum_q D_{pq}^{\mathrm{CI}} \chi_p^*(\mathrm{M}) \chi_q(\mathrm{M}) \tag{4.74}$$

Aceste densități electronice sînt de obicei prezentate în literatură sub forma unor diagrame ce reprezintă curbele de densitate de sarcină egală într-un plan ales din spațiu, sau tridimensional printr-o suprafață închisă de densitate egală, așa cum se arată în figura 4.1 pentru metan.

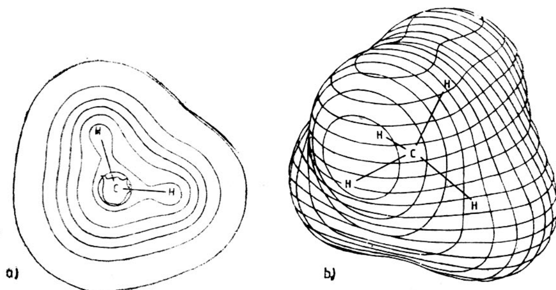



Fig. 4.1. — Densitatea electronică în molecula de metan: (a) în planul HCH și (b) în spațiul tridimensional.

### 4.2.2.2. Analiza de populație Mulliken

Dacă densitatea electronică $\rho(\mathrm{M})$ este integrată pe anumite volume din spațiu, se vor obține valorile medii ale numărului de electroni conținuți în aceste volume, definind, după cum s-a arătat în detaliu în prima

parte, o împărțire a spațiului în loje. Desigur că o integrare pe întreg spațiul conduce la numărul total de electroni din sistem.

Este tentantă încercarea de a găsi modul în care electronii sînt distribuiți în spațiul molecular. Acest lucru se poate face utilizînd analiza de populație Mulliken în abordarea LCAO. Deși aceasta nu este o proprietate în sensul strict al cuvîntului, deoarece nici un experiment nu permite determinarea ei precisă, va fi discutată totuși ca atare, deoarece furnizează o bună imagine a spațiului molecular și poate fi ușor corelată cu binecunoscutele modele experimentale privind proprietățile legăturilor, efectele de polarizare, efectele inductive și mezomere etc.

Astfel:

$$n = \int \rho(\mathrm{M})\, dv_{\mathrm{M}} \tag{4.75}$$

sau

$$n = \sum_{p} \sum_{q} D_{dq}^{\mathrm{HF}} \int \chi_p^*(\mathrm{M}) \chi_q(\mathrm{M})\, dv_{\mathrm{M}} \tag{4.76}$$

și final:

$$n = \sum_{p} \sum_{q} D_{pq}^{\mathrm{HF}} S_{pq} \tag{4.77}$$

Dacă vom face o distincție a orbitalelor atomice prin centrele lor atomice A, B, ..., relația (4.77) devine:

$$n = \sum_{\mathrm{A}} \sum_{\mathrm{B}} \Big(\sum_{p\in \mathrm{A}} \sum_{q\in \mathrm{B}} D_{pq}^{\mathrm{HF}} S_{pq}\Big) \tag{4.78}$$

Definirea unei populații prin:

$$P_{\mathrm{AB}} = \sum_{p\in \mathrm{A}} \sum_{q\in \mathrm{B}} D_{pq}^{\mathrm{HF}} S_{pq} \tag{4.79}$$

conduce la o repartizare a numărului de electroni în contribuții mono- și bicentrice, $P_{\mathrm{AA}}$ fiind definită ca populație atomică, iar $P_{\mathrm{AB}}$ ca populația de acoperire între A și B. Astfel, relația (4.79) devine:

$$n = \sum_{\mathrm{A}} P_{\mathrm{AA}} + \sum_{\mathrm{A}} \sum_{\mathrm{B}\neq \mathrm{A}} P_{\mathrm{AB}} \tag{4.80}$$

Și mai mult, poate fi definită o populație atomică globală (gross atomic population) prin:

$$P_{\mathrm{A}} = \sum_{\mathrm{B}} P_{\mathrm{AB}} \tag{4.81}$$

Astfel, cei $n$ electroni vor fi distribuiți conform analizei de populație Mulliken pe diferiți atomi:

$$n = \sum_{\mathrm{A}} P_{\mathrm{A}} \tag{4.82}$$

Sarcina unui atom se va obține prin compararea dintre $P_{\mathrm{A}}$ și numărul atomic $Z_{\mathrm{A}}$, sarcina netă atomică fiind dată de:

$$\delta_{\mathrm{A}} = P_{\mathrm{A}} - Z_{\mathrm{A}} \qquad (\times e = 1 \text{ în u.a.}) \tag{4.83}$$

Deși acest mod de tratare pare atractiv, îi pot fi aduse unele obiecții. Astfel, modelul este dependent de setul atomic de bază ales, rezultatele fiind uneori contradictorii de la un set de bază la altul. Analiza presupune că orbitalele atomice sînt funcții cu un grad de localizare mare pe atomi și nu aduc nici o contribuție la atomii vecini, fapt ce, cu siguranță, nu poate fi considerat pentru familiile difuze care sînt de obicei utilizate în seturile de bază extinse; reamintim că maximul funcției $p$ sau $d$ se poate găsi foarte departe de atomul corespunzător.

Alte modele de analiză de populație [7] încearcă să corecteze aceste deficiențe, dar descrierea lor nu va fi făcută aici.

#### 4.2.2.3. Funcția diferență pentru densitate $\delta(M)$

Un alt mod de a considera reorganizarea electronică într-o moleculă este de a scădea suma densităților electronice obținute pentru aceeași configurație nucleară din densitatea electronică în molecule (vezi paragraful 3.1), astfel încît funcția diferență pentru densitate $\delta(M)$ este definită prin:

$$\delta(M) = \rho(M) - \sum_A \rho_A(M) \tag{4.84}$$

Ca un exemplu, în figura 4.2 este prezentată funcția $\delta(M)$ pentru metan. Informațiile obținute sînt cu atît mai exacte, cu cît funcția de undă utilizată este mai precisă.

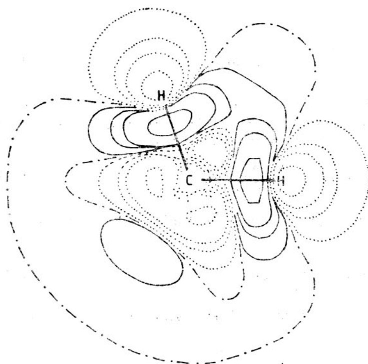



Fig. 4.2. — Funcția diferență de densitate a metanului în planul HCH (STO-3G).

#### 4.2.2.4. Proprietățile de spin

În sistemele strat-deschis numărul electronilor de un anumit spin este diferit de acela al electronilor de spin opus. Ca urmare, în distribuția electronică va apărea o anumită polarizare de spin. Această proprietate

este cu atît mai interesantă, cu cît dezvoltările tehnicilor de rezonanță magnetică oferă noi posibilități experimentale. Operatorul $S_Z$ este cu siguranță unul dintre cei mai interesanți pentru această proprietate deoarece face distincția între cei doi spini. Dacă îl vom introduce în relația (4.32) și vom utiliza matricea densității de ordinul întîi, se obține relația :

$$\langle S_Z \rangle = \int_{\substack{r_1'=r_1 \\ s_1'=s_1}} S_Z(1)\, \gamma(r_1 s_1, r_1' s_1')\, dr_1 ds_1 \tag{4.85}$$

Deoarece funcțiile de spin nu pot fi decît $\alpha(s_1)$ sau $\beta(s_1)$ pentru stări de spin pure :

$$\gamma(r_1 s_1, r_1' s_1') = \gamma^{\alpha}(r_1 r_1')\alpha(s_1)\alpha^*(s_1') + \gamma^{\beta}(r_1 r_1')\beta(s_1)\beta^*(s_1') \tag{4.86}$$

Integrarea după spin conduce la :

$$\langle S_Z \rangle = \int_{r_1'=r_1} \frac{1}{2}\, [\gamma^{\alpha}(r_1 r_1') - \gamma^{\beta}(r_1 r_1')]\, dr_1 \tag{4.87}$$

Vom numi densitate de spin funcția :

$$\rho^{S}(M) = \gamma^{\alpha}_{M=M'}(M, M') - \gamma^{\beta}_{M=M'}(M, M') \tag{4.88}$$

care prin integrare conduce la numărul de electroni impari și descrie distribuția de spin în spațiu. Și în acest caz sînt mult utilizate funcțiile aproximative conducînd la o analiză a populației de spin. În aproximația LCAO se obține

$$D^{HF}_{pq} = D^{\alpha}_{pq} + D^{\beta}_{pq}$$

Astfel :

$$\langle S_Z \rangle = \frac{1}{2} \int_{r'=r} \sum_p \sum_q (D^{\alpha}_{pq} - D^{\beta}_{pq}) \chi_p(r) \chi^*_q(r')\, dr \tag{4.89}$$

și

$$\rho^{S}(M) = \sum_p \sum_q (D^{\alpha}_{pq} - D^{\beta}_{pq}) \chi^*_p(M) \chi_q(M) \tag{4.90}$$

Integrînd relația (4.89) după $r$ se obține :

$$\langle S_Z \rangle = \frac{1}{2} \sum_p \sum_q (D^{\beta}_{pq} S_{pq} - D^{\alpha}_{pq} S_{pq}) \tag{4.91}$$

unde $D^{\alpha,\beta}_{pq}$ conduce la o analiză a populației de spin $\alpha$ sau $\beta$ comparabilă cu analiza Mulliken.

Densitatea de spin atomică se va scrie simplu :

$$P^{S}_{A} = P^{\alpha}_{A} - P^{\beta}_{B} \tag{4.92}$$

și

$$\langle S_Z \rangle = \frac{1}{2} \sum_A P^{S}_{A} \tag{4.93}$$

Este, de asemenea, interesantă definirea unei densități orbitale de spin prin:

$$D_p^S = P_p^\alpha - P_p^\beta \tag{4.94}$$

unde

$$P_p^{\alpha,\beta} = \sum_q D_{pq}^{\alpha,\beta} S_{pq} \tag{4.95}$$

În figura 4.3 și tabelul 4.1 este prezentat un exemplu de rezultate obținute pentru $CH_3$ prin aplicarea metodei Hartree-Fock nerestrictive. Foarte important de subliniat faptul că există o foarte mare diferență între rezultatele obținute în calculele restrictive și cele nerestrictive pentru sistemele strat-deschis, deoarece densitatea de spin se reduce în RHF la densitatea orbitalelor simplu ocupate, în timp ce în UHF toate orbitalele vor contribui la proprietățile de spin.

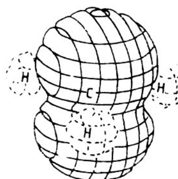



Fig. 4.3. — Densitatea de spin a radicalului metil în spațiul tridimensional (STO-3G).

*Tabelul 4.1*

Proprietățile de spin ale radicalului metil (4—31G)

| Atom (A) | Orbital atomic ($p$) | $P_p^\alpha$ | $P_p^\beta$ | $P_p^S$ | $P_A^S$ | $\rho^S(A)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 1s | 0,3695 | 0,4775 | −0,1080 | −0,1080 | −0,034 |
| C | 1s | 0,9980 | 0,9977 | 0,0003 | — | — |
| | 2s | 0,7560 | 0,5880 | 0,1680 | — | — |
| | $2p_x(\pi)$ | 1,0000 | 0,0000 | 1,0000 | — | — |
| | $2p_y$ | 0,5688 | 0,4910 | 0,0780 | — | — |
| | $2p_z$ | 0,5688 | 0,4910 | 0,0780 | 1,3243 | 0,229: |

#### 4.2.2.5. Momentul de dipol

Deseori, moleculele neutre prezintă un moment electric de dipol permanent. Acesta apare ca urmare a faptului că centrul sarcinilor corespunzător distribuției electronice nu coincide cu acela al sarcinilor nucleelor.

Momentul de dipol este definit în mod clasic prin relația:

$$\boldsymbol{\mu} = Q(\langle \mathbf{r}_N \rangle - \langle \mathbf{r}_e \rangle) \tag{4.96}$$

unde $Q$ este sarcina totală a electronilor (sau nucleelor), iar $\langle r_N \rangle$ și $\langle r_e \rangle$ sînt centrele sarcinilor nucleelor, respectiv ale electronilor. Operatorii utili-

zați sînt în mod evident operatorii de poziție și valoarea momentului de dipol va fi dată de:

$$\langle \mu \rangle = Q\langle \mathbf{r}_N \rangle - \int_{r=r'} \mathbf{r}\gamma(rr')\,dr \tag{4.97}$$

unde

$$\langle \mathbf{r}_N \rangle = \frac{\sum_{J=1}^{N} Z_J \mathbf{r}_J}{\sum_{J=1}^{N} Z_J} \tag{4.98}$$

Atîta timp cît nu apare o dependență de spin poate fi utilizată matricea de densitate redusă.

În aproximația Hartree-Fock-Roothaan, relația (4.97) devine:

$$\langle \mu \rangle = Q\langle \mathbf{r}_N \rangle - \sum_{i=1}^{N} \eta_i \int \phi_i^*(r)\,\mathbf{r}\phi_i(r)\,dr \tag{4.99}$$

sau

$$\langle \mu \rangle = Q\langle \mathbf{r}_N \rangle - \sum_{p}\sum_{q} D_{pq}^{\mathrm{HF}} \int \chi_p^*(r)\,\mathbf{r}\chi_q(r)\,dr \tag{4.100}$$

Momentul de dipol prezintă un interes particular dacă se are în vedere variația de energie datorită unei perturbații mici a hamiltonianului (cum ar fi, de exemplu, acțiunea unei sarcini test infinitezimale). Acest lucru poate fi analizat de obicei cu ajutorul teoriei perturbațiilor [8]. Totuși, unele informații se pot obține cu ajutorul matricei de densitate de ordinul întîi, presupunînd că această perturbație statică acționează numai asupra distribuției electronice și nu are nici un efect asupra repulsiei mutuale dintre electroni (adică asupra matricei de densitate de ordinul al doilea). Dacă potențialul se dezvoltă în serie:

$$V = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_0 \overline{r} + \overline{r}'\,\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right)_0 \overline{r} + \ldots \tag{4.101}$$

atunci:

$$\Delta E = \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_0 \left[\int_{r'=r} \overline{r}\gamma(rr')\,dr + \sum_{J=1}^{N} Z_J \overline{r}_J\right] +$$

$$+ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right)_0 \left[\int_{r'=r} \overline{r}^2\gamma(rr')\,dr + \sum_{=1}^{N} Z_J \overline{r}_J^2\right] \tag{4.102}$$

Primul termen din dreapta conține contribuția momentului de dipol, iar al doilea termen pe cea a momentului de cuadripol.

În această relație contribuțiile termenilor superiori au fost neglijate, deși ele pot fi calculate ușor.

Expresia (4.102) se obține prin dezvoltarea în termeni de multipoli a distribuției particulelor.

#### 4.2.2.6. Potențialul electrostatic molecular

Vom considera acum o altă proprietate, care deși nu este observabilă experimental, prezintă un interes deosebit pentru chimiști, și anume potențialul electrostatic.

Să considerăm că o moleculă este perturbată datorită unei sarcini punctiforme unitare localizate în spațiu în punctul M. Energia de interacție dintre această sarcină punctiformă și distribuția de sarcină moleculară este dată de:

$$V(\mathrm{M}) = \sum_J \frac{Z_J}{r_{J\mathrm{M}}} + \int_{r'=r} \frac{1}{r_\mathrm{M}} \gamma(r, r')\, \mathrm{d}r \tag{4.103}$$

Această valoare va fi pozitivă sau negativă după cum între sarcină și moleculă va apărea o repulsie sau atracție. Ea va simula interacția cu un proton sau un alt agent electrofil, relevînd, într-o primă aproximație, regiunile nucleofile și electrofile din vecinătatea moleculei.

Energia de interacție $V(\mathrm{M})$, denumită în mod obișnuit potențial electrostatic molecular, poate fi direct calculată (fără a considera o dezvoltare în termeni de multipoli) pentru o rețea completă de puncte, aleasă în mod adecvat. Acest lucru nu este foarte dificil, avînd în vedere faptul că formula (4.103) poate fi exprimată în aproximația Hartree-Fock sau Roothaan sub forma:

$$V(\mathrm{M}) = \sum_J \frac{Z_J}{r_{J\mathrm{M}}} + \sum_i n_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{r_\mathrm{M}} \right| \phi_i \right\rangle \tag{4.104}$$

sau

$$V(\mathrm{M}) = \sum_J \frac{Z_J}{r_{J\mathrm{M}}} + \sum_p \sum_q D_{pq}^{\mathrm{HF}} \left\langle \chi_p \left| -\frac{1}{r_\mathrm{M}} \right| \chi_q \right\rangle \tag{4.105}$$

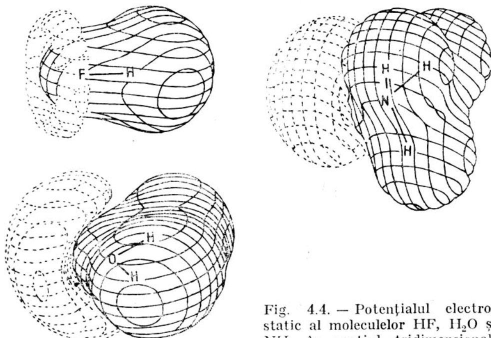



Fig. 4.4. — Potențialul electrostatic al moleculelor HF, $H_2O$ și $NH_3$ în spațiul tridimensional.

Integralele din expresia (4.105) sînt identice cu acelea necesare calculului energiei de atracție nucleară. În figura 4.4 sînt redate în spațiu

cîteva potențiale moleculare electrostatice (pentru HF, $H_2O$ și $NH_3$). Mai multe detalii privind acest concept pot fi găsite în articolul de referință al lui Scrocco și Tomasi [9].

Desigur că pot fi calculate multe alte proprietăți de „ordinul întîi", dar considerăm inutil să le analizăm pe toate atît timp cît cititorul interesat poate afla mult mai multe detalii consultînd articolele de specialitate.

### 4.2.3. Proprietăți bielectronice

Multe dintre proprietăți sînt dependente de distanțele interelectronice, ceea ce face necesară evaluarea explicită a matricei de densitate de ordinul al doilea. Energia este numai una dintre proprietăți și ea va fi analizată pe scurt în această lucrare.

Formula (4.49) reprezintă o expresie explicită a energiei utilizînd formalismul matricelor de densitate. Această expresie poate fi transcrisă în aproximația Hartree-Fock sub forma:

$$E = H_0 + \int_{x'_1 = x_1} h^{N}(1)\ \gamma^{HF}(x_1 x'_1) \mathrm{d}x + \frac{1}{2} \int_{\substack{x'_1=x_1 \\ x'_1=x_2}} \left(\frac{1 - P_{12}}{r_{12}}\right) \gamma^{HF}(x_1 x'_1) \gamma^{HF}(x_2 x'_2) \mathrm{d}x_1 \mathrm{d}x_2 \tag{4.106}$$

unde:

$$h^{N}(1) = -\frac{1}{2} \nabla^2(1) - \sum_J \frac{Z_J}{r_{1J}} \tag{4.107}$$

Termenii

$$\frac{1}{2}\frac{1}{r_{12}} \quad \text{și} \quad -\frac{1}{2}\frac{P_{12}}{r_{12}} \tag{4.108}$$

sînt responsabili pentru contribuțiile bielectronice coulombiene și de schimb. Ecuația (4.106) poate fi rearanjată sub forma:

$$E = H_0 + \int_{x'_1=x_1} \left[ h^{N}(1) + \frac{1}{2} \int_{x'_2=x_2} \left(\frac{1 - P_{12}}{r_{12}}\right) \gamma^{HF}(x_2 x'_2) \mathrm{d}x_2 \right] \gamma^{HF}(x_1 x'_1) \mathrm{d}x_1 \tag{4.109}$$

unde expresia dintre paranteze este tocmai operatorul Hartree-Fock.

Exprimînd $\gamma^{HF}(x_1 x'_1)$ ca în (4.86) și integrînd după variabilele de spin, se poate obține pentru sistemele strat-închis ($\gamma^{\alpha}(rr') = \gamma^{\beta}(rr') = \gamma(rr')$), expresia:

$$E = H_0 + \int_{r'_2=r_1} \left[ 2h^{N}(1) + \int_{r'_2=r_2} \left(\frac{2 - P_{12}}{r_{12}}\right) \gamma(r_2 r'_2) \mathrm{d}r_2 \right] \gamma(r_1 r'_1) \mathrm{d}r_1 \tag{4.110}$$

Cum în acest caz:

$$\gamma(r_1 r'_1) = \sum_i \phi_i(r_1) \phi_i^*(r'_1) \tag{4.111}$$

atunci

$$E = H_0 + 2\sum_i \langle \phi_i | h^N | \phi_i \rangle + 2\sum_i \sum_j \langle \phi_i | J_j | \phi_i \rangle - \sum_i \sum_j \langle \phi_i | K_j | \phi_i \rangle \quad (4.112)$$

unde:

$$J_j = \int \phi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(r_2)\, dr_2 \quad (4.113)$$

și

$$K_j = \int \phi_j^*(r_2) \frac{P_{12}}{r_{12}} \phi_j(r_2)\, dr_2 \quad (4.114)$$

sau

$$E = H_0 + 2\sum_i \langle \phi_i | h^N | \phi_i \rangle + \sum_i \sum_j 2 \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j \phi_i \right\rangle - \sum_i \sum_j \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \quad (4.115)$$

Această expresie este în mod obișnuit scrisă ca:

$$E = H_0 + 2\sum_i \varepsilon_i^N + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.116)$$

Observind că valorile proprii operatorului Fock sînt:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^N + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.117)$$

energia mai poate fi scrisă în:

$$E = H_0 + 2\sum_i \varepsilon_i - \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.118)$$

iar în final:

$$E = H_0 + \sum_i (\varepsilon_i^N + \varepsilon_i) \quad (4.119)$$

Toate aceste formule sînt folositoare în funcție de informația dorită sau dată.

Cum în aproximația LCAO:

$$\gamma(r_1 r_1') = \sum_p \sum_q \sum_i C_{ip} C_{iq} \chi_p(r_1) \chi_q^*(r_1') = \sum_p \sum_q D_{pq} \chi_p(r_1) \chi_q^*(r_1') \quad (4.120)$$

atunci

$$E = H_0 + \sum_p \sum_q 2D_{pq} \langle \chi_p | h^N | \chi_q \rangle + 2\sum_p \sum_q \sum_r \sum_s D_{pq} D_{rs} \times \left\langle \chi_p \chi_r \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_s \chi_q \right\rangle - \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s D_{pq} D_{rs} \left\langle \chi_p \chi_r \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_q \chi_s \right\rangle \quad (4.121)$$

sau

$$E = H_0 + \sum_p \sum_q 2D_{pq} h_{pq}^N + \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s D_{pq} D_{rs} (2\langle pq | rs \rangle - \langle ps | qr \rangle) \quad (4.122)$$

Analog cu (4.118) și (4.119) această expresie poate fi de asemenea scrisă ca:

$$E = H_0 + \sum_p \sum_q 2D_{pq} h_{pq} - \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s D_{pq} D_{rs} (2\langle pq | rs \rangle - \langle ps | qr \rangle) \quad (4.123)$$

sau

$$E = H_0 + \sum_p \sum_q D_{pq}(h^{\mathrm{N}}_{pq} + h_{pq}) \qquad (4.124)$$

Trebuie reamintit faptul că $D_{pq}$, așa cum a fost definit, nu include numărul de ocupare a orbitalului molecular, ceea ce conduce la apariția coeficientului 2 în unele relații. Este evidentă relația :

$$D^{\mathrm{HF}}_{pq} = 2D_{pq} \qquad (4.125)$$

Odată stabilită expresia energiei pentru o stare electronică dată, ne vom îndrepta atenția către alte proprietăți energetice, de exemplu energiile de tranziție, potențialele de ionizare și afinitățile electronice. Și în aceste cazuri, rezultatele vor fi diferite depinzînd de gradul de aproximație al funcției de undă. În cele ce urmează ne vom limita la modelul Hartree-Fock plecînd de la o configurație de strat-închis. Alte proprietăți energetice de interes, cum ar fi energiile de reacție, energiile de izomerizare, energiile de activare etc., vor fi analizate mai tîrziu.

### 4.2.4. Energia stărilor excitate și ionizate

Plecînd de la o funcție de undă exprimată în termeni de orbitale moleculare, putem construi funcții de undă excitate, aproximative, fără a repeta calculul variațional, schimbînd numai ocuparea orbitalelor și utilizînd funcții de spin corespunzătoare stării de spin dorite. În felul acesta pot fi obținute următoarele funcții pentru stările excitate de singlet sau triplet și pentru ionii pozitivi sau negativi :

$$\Psi^{\mathrm{S}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\phi_1\bar{\phi}_1 \ldots \phi_k\bar{\phi}_l \ldots \phi_n(2n-1)\bar{\phi}_n(2n)| -$$

$$- |\phi_1\bar{\phi}_1 \ldots \bar{\phi}_k\phi_l \ldots \phi_n(2n-1)\bar{\phi}_n(2n)|] \qquad (4.126)$$

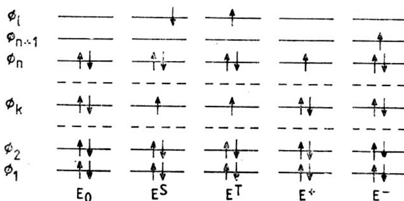
$$\Psi^{\mathrm{T}}(S_Z = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\phi_1\bar{\phi}_1 \ldots \phi_k\bar{\phi}_l \ldots \bar{\phi}_n(2n-1)\bar{\phi}_n(2n)| +$$

$$+ |\phi_1\bar{\phi}_1 \ldots \bar{\phi}_k\phi_l \ldots \bar{\phi}_n(2n-1)\bar{\phi}_n(2n)|] \qquad (4.127)$$

$$\Psi^{+} = |\phi_1\bar{\phi}_1 \ldots \phi_n(2n-1)| \qquad (4.128)$$

$$\Psi^{-} = |\phi_1\phi_1 \ldots \phi_n(2n-1)\bar{\phi}_n(2n)\,\phi_{n+1}(2n+1)| \qquad (4.129)$$

Configurațiile corespunzătoare pot fi reprezentate prin următoarele diagrame energetice:




Energiile asociate acestor configurații pot fi calculate utilizînd relația (4.109) cu o integrare corespunzătoare după spin. Se poate arăta că:

a) Energiile de excitare corespunzătoare stării de singlet și triplet sînt respectiv:

$$\Delta E^S = E^S - E_0 = \varepsilon_l - \varepsilon_k - J_{kl} + 2K_{kl} \tag{4.130}$$

$$\Delta E^T = E^T - E_0 = \varepsilon_l - \varepsilon_k - J_{kl} \tag{4.131}$$

Deoarece $K_{kl}$ este o valoare pozitivă rezultă, conform regulii lui Hund, că starea de triplet este mai coborîtă energetic decît starea de singlet corespunzătoare.

b) Primul potențial de ionizare este dat de:

$$IP = E^+ - E_0 = -\varepsilon_n \tag{4.132}$$

Această relație se poate demonstra ușor:

$$E^+ = 2\sum_{i=1}^{n-1} \varepsilon_i^N + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n-1} (2J_{ij} - K_{ij}) + \text{(contribuția stratului închis)}$$

$$+ \varepsilon_n^N + \sum_{j=1}^{n-1} (2J_{nj} - K_{nj}) \quad \text{(contribuția stratului deschis)} \tag{4.133}$$

$$E^+ - E_0 = -\varepsilon_n^N - \sum_{j=1}^{n-1} (2J_{nj} - K_{nj}) - (2J_{nn} - K_{nn}) = -\varepsilon_n \tag{4.134}$$

Astfel, presupunînd că orbitalele moleculare pentru ion și moleculă sînt identice, primul potențial de ionizare este egal cu energia cu semn schimbat a ultimului orbital molecular ocupat (HOMO). Aceasta reprezintă teorema lui Koopman și este valabilă indiferent de orbitalul din care s-a extras electronul.

c) Afinitatea electronică a moleculei este dată de:

$$\mathrm{EA} = E^- - E_0 = \varepsilon_{n+1} \tag{4.135}$$

relație ce reprezintă echivalentul formulei precedente și poate fi ușor demonstrată.

Astfel, într-o primă aproximație ne putem face o idee privind unele proprietăți energetice, dar trebuie subliniat faptul că orbitalele moleculare pentru speciile excitate și ionizate nu au fost corelate, deși efectele de corelație datorate metodei Hartree-Fock nu sînt neglijabile. Pentru a obține rezultate mai bune privind aceste proprietăți sînt necesare calcule mult mai sofisticate (de exemplu, introducerea unui număr mare de configurații în calculul CI).

### 4.2.5. Nivelele energetice de rotație și vibrație

Să revenim la ecuația (4.6) și să considerăm funcția nucleară și nivelele energetice corespunzătoare, în cazul cel mai simplu al moleculei diatomice. Problema generală a mișcării nucleelor într-o moleculă poliatomică și într-o supermoleculă va fi discutată riguros în ultima parte a acestei cărți.

Pentru o moleculă diatomică, ecuația undelor care descrie mișcarea de translație, rotație și vibrație a nucleelor poate fi scrisă sub forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_{\mathrm{A}}}\nabla_{\mathrm{A}}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_{\mathrm{B}}}\nabla_{\mathrm{B}}^2 + u(\mathrm{A,B})\right]\phi(\mathrm{A,B}) = W\phi(\mathrm{A,B}) \tag{4.136}$$

Această ecuație este formal identică cu ecuația lui Schrödinger pentru atomul de hidrogen și poate fi rezolvată într-un mod similar (vezi paragraful 1.2.1). Prin aplicarea teoremei centrului de greutate, ecuația (4.136) poate fi separată în două ecuații, din care vom descrie mișcarea de translație a sistemului, iar cealaltă, mișcarea sa internă. Prima ecuație este ecuația lui Schrödinger pentru „o particulă într-o cutie":

$$-\frac{\hbar^2}{2(M_{\mathrm{A}}+M_{\mathrm{B}})}\nabla_{xyz}^2 F(xyz) = \varepsilon_{\mathrm{T}} F(xyz) \tag{4.137}$$

unde $xyz$ sînt coordonatele carteziene ale centrului de greutate al moleculei.

Pentru o cutie avînd forma unui cub cu latura $a$, nivelele de energie de translație depind de trei numere cuantice ($n_1$, $n_2$, $n_3$), după relația simplă:

$$\varepsilon_{\mathrm{T}}(n_1 n_2 n_3) = \frac{h^2}{8(M_{\mathrm{A}}+M_{\mathrm{B}})a^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \tag{4.138}$$

Ecuația lui Schrödinger care descrie mișcarea internă a moleculei are forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{xyz}\chi(xyz) + u(xyz)\chi(xyz) = \varepsilon\chi(xyz) \tag{4.139}$$

unde $xyz$ sînt coordonatele relative, iar $\mu$ este masa redusă a sistemului.

În plus:

$$W = \varepsilon_T + \varepsilon \tag{4.140}$$

Ecuația (4.139) poate fi scrisă și sub forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}L\right)\chi(r\theta\phi) + u\chi(r\theta\phi) = \varepsilon\chi(r\theta\phi) \quad (4.141))$$

unde $r$, $\theta$, $\phi$ sînt coordonatele polare ale unui nucleu în raport cu celălalt luat ca origine, iar $L$ este operatorul Laplace:

$$L = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \tag{4.142}$$

Ecuația mișcării interne (4.141) poate fi rezolvată numai în cazul în care energia potențială $u = u(r)$ a fost obținută anterior.

#### 4.2.5.1. Separarea mișcării de rotație de cea de vibrație

Soluțiile aproximative ale ecuației (4.141) pot fi obținute dacă se neglijează interacția dintre mișcarea de rotație și vibrație. Pentru a studia numai mișcarea de rotație se poate considera (de exemplu):

$r = r_e$ (distanța de echilibru dintre A și B)

Pe de altă parte, nivelele de energie vibraționale pure pot fi obținute dacă se iau valori fixe pentru unghiurile $\theta$ și $\phi$.

Dacă se ia $r = r_e$, ecuația (4.141) devine:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2}LY(\theta,\phi) = [\varepsilon_R - u(r_e)]\,Y(\theta,\phi) \tag{4.143}$$

și reprezintă ecuația lui Schrödinger pentru rotatorul rigid. Rezultă că:

$$\varepsilon_R - u(r_e) = K(K+1)\frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2}. \tag{4.144}$$

sau

$$\varepsilon_R(K) = K(K+1)\frac{\hbar^2}{2I_e} + u(r_e) \tag{4.145}$$

unde $K$ este numărul cuantic de rotație ($K = 0, 1, 2, \ldots$), iar $I_e = \mu r_e^2$ este momentul de inerție în starea de echilibru a moleculei.

Luînd $\theta$ și $\phi$ constante și presupunînd o lege de tip Hooke pentru energia potențială :

$$u(r) = \frac{k}{2}(r - r_e)^2 \tag{4.146}$$

ecuația (4.141) poate fi redusă la ecuația lui Schrödinger pentru oscilatorul armonic ale cărui nivele de energie sînt date de relația bine cunoscută :

$$\varepsilon_V(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \tag{4.147}$$

Se obține o expresie foarte simplă pentru nivelele de energie ale moleculelor diatomice :

$$W = \varepsilon_T + \varepsilon_R + \varepsilon_V + u(r_e) \tag{4.148}$$

care poate fi scrisă explicit pentru starea electronică fundamentală sub forma :

$$W_0(n_1 n_2 n_3 h\nu) = \frac{\hbar^2}{8(M_A + M_B)a^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) + K(K+1)\frac{\hbar^2}{2I_e} + \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu + u_0(r_e) \tag{4.149}$$

#### 4.2.5.2. Rezolvarea corectă folosind un anumit tip de potențial

Ecuația undelor pentru rotația și vibrația moleculei diatomice (4.141) poate fi separată în două ecuații, dintre care una conține numai variabile unghiulare, iar cealaltă numai variabila radială. Prima ecuația poate fi scrisă :

$$LY = -K(K+1)Y \tag{4.150}$$

unde

$$Y = Y_{KM}(\theta, \phi) \tag{4.151}$$

sînt armonicele sferice, iar $K$ și $M$ joacă același rol ca și numerele cuantice azimutale și magnetice din cazul atomului de hidrogen. Aceste numere cuantice au valorile :

$$K = 0, 1, 2 \ldots \text{ și } M = -K, -(K+1), \ldots, K-1, K \tag{4.152}$$

Ecuația radială are forma :

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2}(\varepsilon - u) - \frac{K(K+1)}{r^2}\right]R = 0 \tag{4.153}$$

și

$$\chi(R\theta\phi) = R(r)Y_{KM}(\theta, \phi) \qquad (4.154)$$

Pentru rezolvarea ecuației radiale (4.146) pot fi utilizate diferite funcții pentru energia potențială. Funcția $u(r)$ poate fi obținută numeric prin rezolvarea ecuației electronice (4.5) pentru diferite configurații nucleare și reprezentarea sa analitică poate fi, în general, ușor obținută. Din păcate, ecuația radială poate fi rezolvată analitic numai pentru modele simple ale energiei potențiale, cum ar fi potențialul armonic sau potențialul Morse. Pentru deplasări mici ale nucleelor de la poziția lor de echilibru poate fi presupusă o funcție a energiei potențiale dată de legea lui Hooke (4.146), unde $k$ reprezintă constanta de forță și care este egală cu derivata de ordinul doi a potențialului pentru distanța de echilibru $r = r_e$:

$$k = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}\right)_{r=r_e} \qquad (4.155)$$

Valoarea lui $k$ poate fi ușor obținută utilizînd o curbă a energiei potențiale dedusă din soluțiile ecuației electronice. Prin introducerea în ecuația radială a potențialului armonic se obțin nivelele energetice de rotație-vibrație pentru starea fundamentală a moleculei diatomice:

$$\varepsilon_{K,V} = K(K+1)\frac{\hbar^2}{2I_e} + \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu_e - \frac{K^2(K+1)^2\hbar^4}{8\pi^2\nu_e^2 I_e^3} + u_0 \qquad (4.156)$$

unde:

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\left(\frac{k}{\mu}\right)} \qquad (4.157)$$

este frecvența proprie de vibrație a moleculei. În ecuația (4.156) primul termen reprezintă energia de rotație a rotatorului rigid, cel de-al doilea energia de vibrație a oscilatorului armonic, iar al treilea este un termen de interacție care dă seama de deformarea moleculei datorită rotației

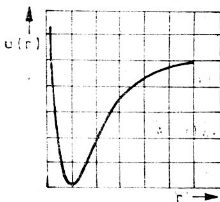



Fig. 4.5. — Funcția Morse.

Potențialul armonic nu conduce la rezultate satisfăcătoare pentru deformări mari ale moleculei. Curba de tip Morse redă mai bine funcția energiei potențiale calculate, luînd în considerare anarmonicitatea vibrației. Funcția Morse:

$$u(r) = D[1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 \qquad (4.158)$$

este reprezentată în figura 4.5.

Constantele $D$ şi $a$ pot fi calculate din date teoretice sau experimentale; $D$ reprezintă energia de disociere electronică, iar pentru $a$ se poate arăta uşor că ia forma explicită:

$$a = \sqrt{\left(\frac{k}{2D}\right)} \qquad (4.159)$$

În cazul utilizării potenţialului Morse, soluţiile ecuaţiei radiale pot fi scrise, folosind notaţiile spectroscopiei moleculare, în forma:

$$\varepsilon_{k,\mathrm{V}} = hc\left[\tilde{\nu}_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - x_e\tilde{\nu}_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + K(K+1)B_e + \right.$$

$$\left. + D_eK^2(K+1)^2 - \alpha_e\left(v+\frac{1}{2}\right)K(K+1)\right] \qquad (4.160)$$

în care:

$$\tilde{\nu}_e = \frac{\nu_e}{c} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\left(\frac{k}{\mu}\right)} = \frac{a}{2\pi c}\sqrt{\left(\frac{2D}{\mu}\right)}$$

$$x_e = \frac{hc\nu_e}{4D}$$

$$B_e = \frac{h^3}{8\pi^2 I_e c}$$

$$D_e = \frac{h}{128\,\pi^5\,\mu^3\,\tilde{\nu}_e^2\,c^3\,r_e^6} \qquad (4.161)$$

$$\alpha_e = \frac{3h^2\tilde{\nu}_e}{16\pi^2\mu r_e^2 D}\left(\frac{1}{ar_e} - \frac{1}{a^2r_e^2}\right)$$

Termenii care intervin în ecuaţia (4.160) sînt:

a) energia de vibraţie a oscilatorului armonic,

b) un termen de anarmonicitate,

c) energia de rotaţie a rotatorului rigid,

d) un termen care ia în considerare deformarea moleculei datorată rotaţiei;

e) un termen real de interacţie a rotaţiei şi vibraţiei.

Nivelele energetice date de ecuaţia (4.160) sînt reprezentate în figura 4.6. Cîteva dintre reprezentările cantitative ale acestui formalism vor fi analizate în ultimul paragraf.

Detalii în plus privind calculul nivelelor energetice de vibrație-rotație pentru moleculele diatomice pot fi găsite în multe cărți [10].

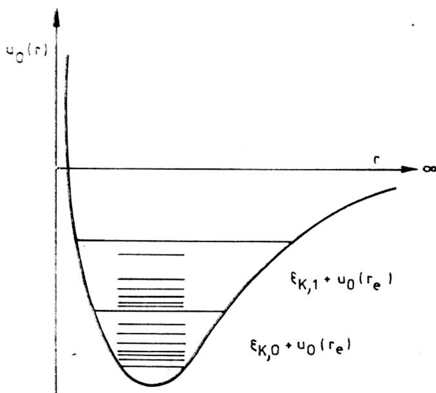



Fig. 4.6. — Reprezentarea schematică a nivelelor de energie într-o moleculă diatomică în starea electronică fundamentală.

## 4.2.6. Proprietăți termodinamice

Pînă acum ne-am ocupat de proprietățile unor molecule izolate ipotetic. În scopul comparării rezultatelor teoretice cu cele experimentale, deseori este necesară considerarea unui ansamblu de molecule în fază gazoasă diluată (pentru a evita complicațiile interacției dintre molecule) aflat la o anumită temperatură. În cele ce urmează, vom arăta modul în care pot fi calculate cîteva funcții de stare, cum ar fi energia internă și entalpia unui mol de gaz perfect, precum și modul de calcul al unei constante de echilibru.

### 4.2.6.1. Energia internă și entalpia

Energia internă a unui sistem termodinamic aflat la temperatura $T$ poate fi scrisă ca suma a doi termeni, astfel :

$$U(T) = U(0) + [U(T) - U(0)] \tag{4.162}$$

În această expresie, primul termen reprezintă energia internă a moleculelor la 0K, iar cel de al doilea este așa-numitul termen de corecție termică. Expresia explicită pentru $U(T)$ poate fi dedusă în termodinamica

statistică. În cazul unei molecule diatomice acest termen poate fi scris ca:

$$U(T) = U_T + U_R + U_V + U_e \tag{4.163}$$

dacă starea de referință pentru energia de zero este considerată ca starea corespunzătoare nucleelor și electronilor separați la distanța infinită. Primii trei termeni din (4.163) reprezintă contribuția energiei de translație, rotație, respectiv vibrație și pot fi scriși sub forma:

$$U_T = \frac{3}{2} RT$$

$$U_R = \frac{2}{2} RT \tag{4.164}$$

$$U_V = N\frac{h\nu}{2} + N\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

unde

$$k = \frac{R}{N} \tag{4.165}$$

este constanta lui Boltzmann, iar $\nu$ frecvența proprie de vibrație a moleculei diatomice. Termenul:

$$N\frac{h\nu}{2} \tag{4.166}$$

este numit de obicei energie de zero (ZPE — zero point energy). De observat că acesta nu este decît diferența dintre energia de disociere electronică și cea experimentală la 0 K.

Obținem în felul acesta:

$$U(T) = \frac{3}{2} RT + \frac{2}{2} RT + N\frac{h\nu}{2} + N\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} + U_e(T) \tag{4.167}$$

Dacă temperatura nu este prea mare, atunci moleculele vor fi în starea electronică fundamentală, deci:

$$U_e(T) = U_e(0) = Nu_0(r_e) \tag{4.168}$$

și

$$U(0) = N\frac{h\nu}{2} + Nu_0(r_e) \tag{4.169}$$

În acest caz, termenul de corecție termică poate fi ușor calculat folosind relația:

$$U(T) - U(0) = \frac{3}{2} RT + \frac{2}{2} RT + N\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{4.170}$$

În final, energia internă a unui mol de gaz prefect diatomic poate fi corelat cu energia electronică teoretică $u_0(r_e)$, conform relației :

$$U(T) = Nu_0(r_e) = N\frac{h\nu}{2} + [U(T) - U(0)] \tag{4.171}$$

Entalpia corespunzătoare este :

$$H(T) = U(T) + RT \tag{4.172}$$

sau

$$H(T) = Nu_0(r_e) + N\frac{h\nu}{2} + [H(T) - H(0)] \tag{4.173}$$

unde

$$H(T) - H(0) = \frac{7}{2}RT + N\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{4.174}$$

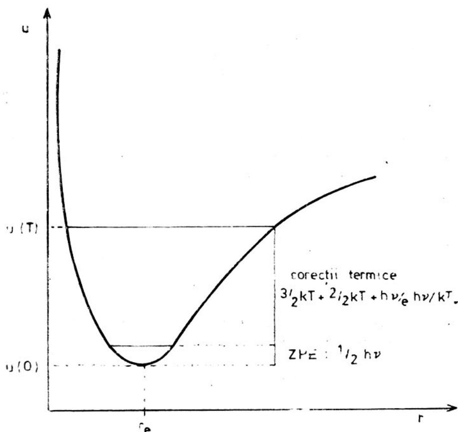



Fig. 4.7. — Diferitele contribuții la energia $U(T)$.

Experimental nu pot fi obținute decît diferențe ale energiei sau entalpiei, ca de exemplu căldura de reacție. Reprezentarea ecuației (4.171) este dată în figura 4.7.

#### 4.2.6.2. Constantele de echilibru

Constanta de echilibru a unei reacții în fază gazoasă este definită în termeni de presiuni parțiale prin relația bine cunoscută:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \tag{4.175}$$

unde $\Delta G^\circ$ este energia liberă standard Gibbs a unei reacții chimice, ce poate fi calculată folosind entalpiile libere standard molare $G_i^\circ$ pentru toți componenții amestecului gazos. Aceste mărimi pot fi corelate cu funcțiile corespunzătoare de partiție în condiții de presiune standard prin:

$$G^\circ = U^\circ(0) - RT\ \ln\frac{Z^\circ}{N} \tag{4.176}$$

unde:

$$Z^\circ = \sum_j \omega_j e^{-\Delta\varepsilon_j/kT} \tag{4.177}$$

$\omega_j$ fiind gradul de degenerare al nivelului $j$, a cărui energie relativă este $\Delta\varepsilon_j = \varepsilon_j - \varepsilon_0$. Astfel se poate scrie:

$$\Delta G^\circ(T) = \sum_i k_i N_i \left[U_i^\circ(0) - RT\ \ln\frac{Z_i^\circ}{N}\right] \tag{4.178}$$

unde $N_i$ este coeficientul stoechiometric al componentului $i$, iar $k_i = +1$ pentru produși și $-1$ pentru reactanți. În consecință:

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta U^\circ(0) - RT\ \ln\prod_i\left(\frac{Z_i^\circ}{N}\right)^{k_i N_i} \tag{4.179}$$

și

$$K_p(T) = \prod_i\left(\frac{Z_i^\circ}{N}\right)^{k_i N_i} \exp\left(-\frac{\Delta U^\circ(0)}{RT}\right) \tag{4.180}$$

Căldura de reacție la 0 K, $\Delta U^\circ(0)$, poate fi ușor obținută din rezultate teoretice. De exemplu, pentru echilibrul de schimb izotopic:

$$A_2 + B_2 \rightleftarrows 2AB \tag{4.181}$$

căldura de reacție este:

$$\Delta U^\circ(0) = \frac{Nh}{2}(2\nu_{AB} - \nu_{A_2} - \nu_{B_2}) + N(2u_{\circ AB} - u_{\circ A_2} - u_{\circ B_2}) \tag{4.182}$$

În acest caz particular, cel de-al doilea termen se anulează deoarece $A_2$ $B_2$ și AB au aceeași energie electronică $u_0(r_e)$.

Funcțiile de partiție pentru fiecare component pot fi de asemenea calculate din proprietăți moleculare estimate teoretic, cum ar fi $I_e$ și $\nu$. Exemple numerice vor fi date în paragraful 5.4.

## Bibliografie


1. R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, *Quantum Chemistry, Methods and Applications*, Interscience, 1959, p. 470.
2. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 179 (1960).
3. J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **22**, 571 (1954).
4. Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE), Chemistry Department Room 204, Indiana University, Bloomington, Indiana 47401, U.S.A.
5. P. O. Löwdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1474 (1955).
6. J. E. Harriman, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2827 (1964); A. Hardisson, J. E. Harriman, *J. Chem. Phys.*, **46**, 2639 (1967); R. McWeeny, B. T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, London, New York, 1976; E. R. Davidson, *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry*, Academic Press, London, New York, 1976.
7. I. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **57**, 5076 (1972); K. R. Roby, *Mol. Struct.*, **27**, 81 (1974).
8. P. Swanstrom, F. Hegelund, în *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics* (Eds. G. H. F. Dierksen, B. T. Sutcliffe, A. Veillard), Reidel, 1975, p. 299. R. McWeeny, B. T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, London, New York, 1976, pp. 200–230.
9. E. Scrocco, J. Tomasi, *Topics in Current Chemistry*, **42**, 95 (1973).
10. L. Pauling, E. B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, 1935; G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 1, Van Nostrand, 1950.

# 5

# Aplicații ale calculelor chimiei cuantice

## 5.1. Seturi atomice și moleculare de bază

Pînă acum, am prezentat funcții de undă construite cu ajutorul orbitalelor și orbitale dezvoltate după funcții de bază, fără a spune nimic despre tipurile funcțiilor de bază. Scopul acestui paragraf este acela de a familiariza cititorul cu aceste funcții și de a da cîteva reguli simple ce trebuie urmate în alegerea funcțiilor de bază adaptate naturii problemei ce urmează a fi rezolvată.

Totuși ne vom limita numai la funcțiile monoelectronice, lăsînd la o parte funcțiile corelate, funcțiile de grup și altele de felul acestora. Vom considera funcțiile care de obicei sînt utilizate în calculele *ab initio* de tip Hartree-Fock, care pot fi sau nu, urmate de interacția configurațională.

### 5.1.1. Cîteva considerații matematice

Principala problemă constă în a găsi o aproximație cît mai bună a orbitalelor moleculare sub forma unei combinații liniare a unui set de funcții $\chi$ dat :

$$\phi(\bar{x}) = \sum_{p=1}^{m=\infty} C_p \chi_p(\bar{x}) \tag{5.1}$$

unde $m$ este dimensiunea setului complet de bază, care în cazul nostru este infinit. Se poate sublinia faptul că funcțiile proprii ale atomului de hidrogen sînt cunoscute și formează un set complet, astfel că ele ar putea constitui o alegere convenabilă, atîta timp cît nu ar trebui inclusă în acest set și partea de continuu, ceea ce complică mult problema. De aceea, setul trebuie trunchiat la un număr limitat de funcții, ceea ce introduce posibilitatea apariției unui minim fals și a problemelor de convergență.

Dacă vom limita setul de bază, vor trebui găsite acele funcții care să se potrivească cît mai bine funcției $\phi(\bar{x})$ ; cu alte cuvinte, setul de bază trebuie să fie cît mai complet posibil, dar în același timp numărul funcțiilor să fie cît mai mic pentru a evita calcule inutile. Astfel :

$$\phi(\bar{x}) \simeq \phi_m(\bar{x}) = \sum_{p=1}^{m} C_p \chi_p(\bar{x}) \tag{5.2}$$

Modul cel mai natural de a găsi coeficienţii $C_p$ este acela de a minimiza abaterile medii pătratice :

$$D = \int_a^b |\phi(\bar{x}) - \phi_m(\bar{x})|^2 \, d\bar{x} \qquad (5.3)$$

Derivata de ordinul întîi a lui $D$ în raport cu fiecare coeficient $C_p$ conduce la un set de ecuaţii a căror soluţii dau cei mai buni coeficienţi (presupunînd că derivata de ordinul doi asigură obţinerea unui minim).

Numărul funcţiilor necesare poate fi determinat la fixarea a priori a unei limite pentru $D$. Această metodă prezintă totuşi cîteva dezavantaje : într-adevăr, funcţia $\phi(\bar{x})$ trebuie să fie cunoscută, ceea ce se întîmplă rar în cazul calculelor moleculare ; pe de altă parte, această fitare a funcţiei se realizează numai „în medie", ceea ce înseamnă nu numai că valorile particulare ale funcţiei pot fi mult diferite de valorile reale, dar şi că această fitare poate fi îmbunătăţită pe anumite domenii de interes pentru problema studiată, în defavoarea altor regiuni (de exemplu, în apropierea unui nucleu sau la depărtare foarte mare).

De asemenea, trebuie luate precauţii în rezolvarea unei alte probleme ce se poate ivi. Astfel, pentru a îmbunătăţi concordanţa, se adaugă în unele cazuri o funcţie $\chi$ în plus : aceasta trebuie să fie liniar independentă faţă de celelalte, deoarece determinantul asociat matricei metrice :

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(\bar{x}) \chi_q(\bar{x}) \, dx \qquad (5.4)$$

va fi zero sau aproape nul în cazul unei dependenţe liniare aproximative. Un mod de a depăşi această dificultate este acela propus de Löwdin [1] şi constă într-o „ortogonalizare canonică", obţinută printr-o diagonalizare a matricei metrice şi îndepărtarea valorilor proprii mai mici decît o valoare mică arbitrar aleasă. Aceasta permite o îmbunătăţire a setului de bază prin excluderea funcţiilor nedorite. Acest aspect va fi discutat ulterior împreună cu alte transformări ale setului de bază.

### 5.1.2. Orbitale atomice şi funcţii de bază

Deoarece moleculele sînt formate din atomi, iar aceştia sînt bine cunoscuţi atît teoretic cît şi experimental, este cu totul normal să studiem mai întîi atomii şi apoi să încercăm să transpunem informaţiile obţinute, la molecule. Întrucît literatura privind seturile de bază este deosebit de bogată, nu considerăm necesară o descriere în detaliu şi vom reaminti doar cîteva din caracteristicile importante ale acestor seturi.

În primul rînd funcţiile proprii pentru atomul de hidrogen sînt bine cunoscute ; de asemenea, sînt cunoscute, deşi numai numeric, orbitalele Hartree-Fock pentru atomi. Deşi multe tipuri de funcţii au fost folosite şi descrise [2] sub forma unei dezvoltări de tipul (5.2), ne vom limita la orbitalele utilizate în mod obişnuit, cum ar fi orbitalele de tip Slater (STO)

și de tip gaussian (GTO), analizînd avantajele și dezavantajele utilizării lor. În atomi, datorită simetriei sferice, funcțiile vor conține o parte radială și una unghiulară, ultima fiind dată de armonicele sferice $Y_{lm}(\theta, \Phi)$. Astfel, vom scrie un orbital atomic în forma :

$$\chi_{nlr}(r\theta\Phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta\Phi) \tag{5.5}$$

iar diferitele tipuri de orbitale vor diferi prin forma funcției radiale $R$. De asemenea, funcțiile de bază utilizate vor încerca, pe cît posibil, să satisfacă condițiile impuse de particularitățile prezentate de orbitalele atomice în apropierea nucleului (de exemplu o inflexiune).

#### 5.1.2.1. Orbitale de tip Slater (STO)

Un prim tip de dependență radială este dată de așa-numitele orbitale Slater :

$$R_n(r\alpha) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{(2n!)^{1/2}} * r^{n-1}e^{-\xi r} \tag{5.6}$$

Aceste funcții provin de la un potențial de forma :

$$V(r) = -\frac{\xi n}{r} + \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2} \tag{5.7}$$

și depind atît de $r$ cît și de un parametru neliniar $\xi$. Acesta va fi de o importanță deosebită în optimizarea funcției, putînd fi adăugat ca un parametru variațional în determinarea celor mai buni coeficienți. Se poate observa că pentru $l = n - 1$, potențialul (5.7) este proporțional cu $r^{-1}$ și funcțiile sînt identice cu funcțiile hidrogenoidului. Și mai mult, aceste funcții prezintă inflexiuni în apropierea originii și sînt astfel adecuate pentru a descrie comportarea funcției de undă în apropierea nucleului. Din păcate, funcțiile *s* nu au noduri și în consecință nu sînt ortogonale ; cu toate acestea ele pot fi ortogonalizate printr-un procedeu simplu. Astfel, funcțiile $1s$, $2s$, $2p$, sînt foarte apropiate de soluțiile Hartree-Fock, dar pentru numere cuantice mai mari apar discrepanțe.

Deși orbitalele de tip Slater (STO) sînt importante în fitarea unor orbitale atomice, transpunerea lor la molecule nu poate fi făcută ușor, datorită dificultăților întîmpinate în evaluarea integralelor peste funcții policentrice. Informații suplimentare referitoare la acest lucru au fost date de Shavitt și Karplus [3]. În figura 5.1 sînt prezentate cîteva funcții reale de tip Slater pentru diferite valori ale lui $n$.

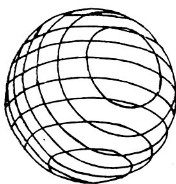
#### 5.1.2.2. Orbitale de tip gaussian (GTO)

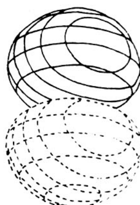
Aceste orbitale foarte utilizate au o dependență radială dată de :

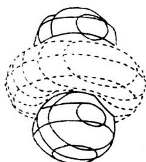
$$R_n(r, \alpha) = N_\alpha r^{n-1}e^{-\alpha r^2} \tag{5.8}$$

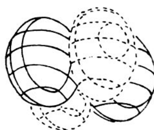
cu :

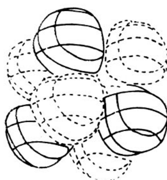
$$N_\alpha = 2^{n+1}[(2n - 1)!!^{-1/2}(2\pi)^{-1/4}\,\alpha^{(2n+1)/4}]$$



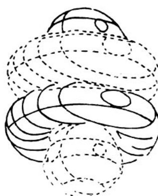




Fig. 5.1. — Forma primelor orbitale de tip Slater.

și provin de la un potențial de forma :

$$V(r) = 2\alpha^2 r^2 + \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2} \tag{5.9}$$

Aceste funcții au marele avantaj dat de posibilitatea integrării ușoare a funcțiilor policentrice, fapt pentru care sînt în mod obișnuit uti-

lizate în calculele moleculare. Cu toate acestea, ele prezintă și unele dezavantaje importante; astfel, deoarece aceste funcții sînt mai abrupte decît STO, ele nu descriu în mod adecvat regiunile exterioare atomilor și de aceea sînt necesare mai multe GTO pentru fitarea orbitalelor atomice. Un al doilea dezavantaj important este absența punctelor de inflexiune, ceea ce afectează posibilitățile lor de a descrie proprietățile funcției de undă în apropierea nucleului. Unii autori [4] au încercat să depășească această dificultate prin adăugarea unui polinom care să conducă la apariția unei inflexiuni pentru GTO.

Cu toate acestea avantajele primează, ceea ce explică utilizarea lor în calculele moleculare. Trebuie de asemenea observat că deși relația (5.5) este convenabilă, funcțiile gaussiene nu sînt date de obicei în această formă, ci într-o formă carteziană în care armonicile sferice sînt înlocuite cu armonicele cubice [5]. În acest caz:

$$\chi_{nlm}(xyz\alpha) = N_{(\alpha lmn)} x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \tag{5.10}$$

#### 5.1.2.3. Funcții lobare

Pentru a evita utilizarea armonicelor sferice, unii autori au propus alegerea funcțiilor sferice și simularea dependenței unghiulare prin suprapunerea unui număr de funcții gaussiene [6] sau Slater [7] distribuite simetric în jurul nucleului. În plus, față de parametrul $\alpha$, poziția funcției devine un nou parametru variațional care poate fi optimizat prin obținerea celor mai bune orbitale atomice. Deoarece integralele peste funcțiile policentrice *s* sînt mult mai ușor de obținut, această metodă depășește dificultățile inerente folosirii STO.

Și mai mult, folosirea unei funcții de un tip unic este adecvată utilizării programelor de calcul, singura problemă rămasă fiind transpunerea la molecule.

Într-adevăr, poziția funcțiilor lobare ar trebui reoptimizată, ele fiind niște funcții adecvate numai pentru orbitalele atomice. Deseori, în molecule, aceste funcții lobare devin funcții de legătură cînd se încearcă poziționarea lor de-a lungul axelor de legătură, conferindu-le proprietatea de a deveni difuze (FSGO — Floating Spherical Gaussian Orbitals) [8].

### 5.1.3. Contracția funcțiilor de bază

Deși un singur STO dă o bună reprezentare a orbitalelor atomice, folosirea a două sau chiar a mai multe STO (patru sau cinci) va îmbunătăți foarte mult acuratețea. Pentru a face distincția între diferite niveluri de acuratețe, se poate vorbi despre un set minim de bază, un set de bază dublu zeta, triplu zeta și așa mai departe, depinzînd de numărul funcțiilor utilizate.

Dacă vom considera acum orbitale de tip gaussian (GTO), situația va fi cu totul diferită, deoarece aceste orbitale nu reprezintă o soluție naturală a unei probleme de cîmp central. De aceea, pentru a obține același grad de acuratețe ca și pentru STO, vor fi necesare mai multe funcții. Din

păcate, cu cît setul de bază va fi mai mare, cu atît timpul necesar obținerii orbitalelor va crește. Se pare totuși că rezultate de o acuratețe apropiată pot fi obținute prin contractarea funcțiilor gaussiene la noi funcții, numite orbitale contractate de tip gaussian (CGTO), redate de expresia :

$$\chi = \sum_{p=1}^{n} C_p G_p = \sum_{q=1}^{n' \leqslant n} C'_q \left( \sum_{j=1}^{n_q} a_j^{(q)} G_j^{(q)} \right) \tag{5.11}$$

Setul de funcții $G_j^{(q)}$ este, desigur, identic cu setul de funcții $G_p$, numai că numărul coeficienților $C'$ este redus drastic, coeficienții $a_j$ fiind fixați odată pentru totdeauna. În felul acesta obținerea coeficienților variaționali nu mai constituie o problemă de calcul. Se pare că există doar o mică pierdere a gradului de libertate variațional cînd se compară seturile GTO necontractate cu setul corespunzător CGTO, timpul de calcul economisit conferind acestui ultim set o utilitate mult sporită în efectuarea calculelor moleculare.

În principal, se folosesc două scheme de contracție a funcțiilor de bază, dintre care prima minimizează energia pentru atomi, în timp ce a doua fitează, prin metoda celor mai mici pătrate, orbitalele CGTO într-o funcție de mare acuratețe. Recent această fitare a fost făcută direct pentru orbitale STO [9]. Contracția poate fi realizată la orice nivel de acuratețe dorit (de exemplu set de bază minim, dublu zeta etc.,) ; cu toate acestea, nici una dintre metodele de contracție nu va elimina comportarea necorespunzătoare a funcțiilor gaussiene în apropierea nucleului.

Introducerea diferitelor seturi de bază și contracții necesită convenții noi [10]. De obicei, în literatură, setul de bază primitiv, necontractat, este dat între paranteze rotunde, iar acela care specifică baza contractată, între paranteze pătrate ; spre exemplu, un set de bază format din $8s$, $4p$, $1d$, poate fi reprezentat prin (8, 4, 1) iar cel contractat printr-un set de bază [4, 2, 1] de tip dublu zeta mărit printr-o funcție de polarizare.

Dacă sînt prezenți atomi de hidrogen și atomi grei se vor da două tipuri diferite de informație : primul grup aflat între paranteze se referă la atomii grei, iar cel de-al doilea grup, la atomii de hidrogen. De exemplu, pentru molecula metanului se pot da următoarele tipuri de seturi de bază :

[4, 2, 1/2, 1] — set de bază sau dublu zeta cu polarizare
[4, 2/2] — set de bază sau dublu zeta
[3, 2/2] — set de bază sau set de bază de valență scindat (adică un set în care corpurile atomice sînt reprezentate la nivel minim, în timp ce orbitalele de valență sînt date la nivelul dublu zeta) ;
[2, 1/1] — set de bază sau minim.

Deși aceste convenții sînt mult utilizate, Pople și colab. [9] au introdus o nouă terminologie, care de asemenea, a devenit familiară. Astfel seturile de bază, de nivel minim, sînt notate prin STO$-N$G, înțelegînd prin aceasta că orice orbital de tip Slater este fitat cu ajutorul a $N$ funcții gaussiene, ca de exemplu în setul de bază foarte întîlnit STO$-3$ G ; seturile de bază de nivel dublu zeta sînt notate prin STO $l-mn$ G, unde $l$, $m$ și $n$ indică numărul de funcții gaussiene care fitează orbitalele corpului atomic, orbitalele de valență interioare și respectiv orbitalul de valență

exterior. De exemplu, pentru atomul de carbon poate fi folosit setul de bază STO 4—31 G și care conține 4 funcții gaussiene care descriu orbitalul $1s$, 3 funcții gaussiene care descriu un set de orbitale $2s$ și $2p$, și o singură funcție gaussiană pentru cel de-al doilea set de orbitale $2s$ și $2p$. Deoarece atomul de hidrogen nu are orbitale de corp atomic, partea 31 G a setului de bază este suficientă pentru a-l descrie.

Polarizarea setului de bază este indicată printr-un singur asterisc (*) cînd se adaugă centrelor grele un set de funcții $d$, sau prin două asteriscuri (**) cînd se adaugă centrelor grele un set de funcții $d$, iar atomilor de hidrogen un set de funcții $p$.

Aceste funcții de polarizare constau, de obicei, dintr-o singură funcție gaussiană, cum ar fi de exemplu în cazul seturilor de bază STO6—31G* și STO 6—31G**.

Cele descrise pînă acum se bazează pe faptul că funcția de undă minimizează energia; cu toate acestea, un set de bază obținut prin folosirea unui astfel de criteriu poate să descrie insuficient proprietățile la distanță scurtă sau lungă a orbitalelor. În cazul în care am fi interesați în descrierea unor asemenea proprietăți, un astfel de set nu ne-ar fi de nici un folos și vom fi obligați să utilizăm un alt set care, deși va da seama de proprietățile dorite, va conduce poate la un rezultat mai slab în ceea ce privește energia.

Astfel de orbitale sînt cunoscute [11] și pot fi obținute prin metoda celor mai mici pătrate folosind o dezvoltare cu ponderea în regiunea dorită; ceea ce conduce la înlocuirea relației (5.3) cu:

$$D = \int_0^\infty \left(\chi - \sum_{p=1}^{n} C_p G_p\right)^2 * \omega(r) r^2 \,\mathrm{d}r \tag{5.12}$$

unde $\omega(r)$ este $r^n$, $n$ fiind orice număr întreg pozitiv sau negativ. Această remarcă va căpăta importanță mai tîrziu, cînd, pentru prima dată, vom renunța la optimizările de energie în favoarea unor scopuri mult mai specifice.

### 5.1.4. Transpunerea la molecule

Este bine cunoscut faptul că problema moleculei este cu totul diferită de cea a atomului. Într-adevăr, cînd apar mai multe centre de interes chimic, fiecare din ele trebuie bine descris, numărul funcțiilor din dezvoltare fiind mult mai mare. Pe de altă parte, o moleculă reprezintă mai mult decît o simplă juxtapunere de atomi și de aceea trebuie introdusă o mai mare flexibilitate pentru a da seama de stabilitatea moleculară. Astfel, la prima vedere, dezvoltarea (5.1) trebuie să aibă următoarele proprietăți;

a) setul de bază trebuie să fie suficient de complet pentru a asigura convergența;

b) funcțiile de bază trebuie să fie importante acolo unde sistemul molecular o cere (o localizare și o extindere adecvată a funcțiilor);

c) setul de bază trebuie să fie bine echilibrat sau, cu alte cuvinte, să găsim o reprezentare echilibrată a tuturor centrelor, care să evite favorizarea unuia în raport cu altul;

d) deoarece funcţiile pot fi răspîndite oriunde, trebuie evitată dependenţa lor liniară aproximativă;

e) integralele necesare să fie uşor evaluabile.

Reţinînd aceste proprietăţi, să analizăm cîteva seturi de bază moleculare. În literatură [10, 12] sînt prezentate diferite seturi de bază, de la cele simple pînă la cele foarte sofisticate, atît pentru atomii uşori cît şi pentru atomii grei ai metalelor tranziţionale. Avînd în vedere o astfel de multitudine, o alegere adecvată a setului de bază poate fi făcută numai după o fixare clară a „obiectivelor" urmărite. Nu se va folosi acelaşi set de bază pentru o moleculă mică cu 10 electroni, cum ar fi metanul şi pentru un sistem cu 68 electroni, ca în cazul naftalinei. Aceeaşi problemă se pune şi în cazul în care se doreşte o privire de ansamblu asupra moleculei sau o precizie deosebită în descrierea unor proprietăţi specifice. În plus, întrucît sîntem dependenţi de tehnologia actuală, vom fi limitaţi de timpul de calcul, de program şi de calculatorul pe care-l avem la dispoziţie.

Ar putea fi luate în considerare două direcţii care permit o flexibilitate suficientă în alegerea setului de bază. Am putea utiliza un set de bază de origine atomică şi introduce suficiente funcţii (dublu zeta, triplu zeta, cu funcţii de polarizare) pentru a asigura caracterul complet al bazei alese sau am putea utiliza un set de bază relativ mic şi reoptimiza parametrii neliniari $\bar{\alpha}$ pentru a-i adapta moleculei studiate prin variaţia extinderii spaţiale a funcţiilor.

Prima abordare conduce la rezultate apropiate de limita Hartree-Fock, dar în acest caz trebuie respectate cîteva reguli sugerate de Roos şi Sieghbahn [13] pentru atomii din prima perioadă:

1) se pleacă cu un set gaussian contractat. Sînt necesare cel puţin cinci funcţii de tip *s* pentru a reprezenta orbitalul $1s$ şi trei funcţii de tip *s* şi *p* pentru a reprezenta orbitalele $2s$, respectiv $2p$;

2) se adaugă o funcţie de polarizare pentru fiecare atom de hidrogen;

3) se adaugă o funcţie de polarizare pentru fiecare atom mai greu.

Se mai poate face şi o extindere:

4) se creşte setul de bază *s*, *p*;

5) se mai adaugă funcţii de polarizare pentru toţi centrii.

Experienţa arată că pentru funcţiile de polarizare se poate spune:

a) polarizarea se obţine prin funcţii *d* pentru atomii grei, prin funcţii *p* pentru atomii de hidrogen şi prin funcţii *s* pentru regiunile de legătură;

b) o singură funcţie *d* este suficientă;

c) poziţionarea unei funcţii de legătură este puţin sensibilă la localizarea exactă în lungul axei legăturii, atîta timp cît atomii sînt bine reprezentaţi prin funcţii atomice.

De asemenea, experienţa arată că reducerea contracţiei funcţiilor gaussiene nu ajută prea mult.

Informaţii suplimentare privind atomii din perioada a doua pot fi găsite în articolul lui Roos şi Sieghbahn [13], în timp ce pentru atomii grei ar trebui consultat articolul de ansamblu al lui Veillard şi Demuynck [14].

Scopul abordării descrise mai sus a fost acela al obţinerii celei mai bune funcţii de undă din punct de vedere energetic, dar pe lîngă aceasta există foarte multe studii care fac o analiză sistematică a calităţii altor

proprietăți, fiind esențială pentru un chimist obținerea unor informații pe cît posibil reale privind toate proprietățile.

Un studiu recent bazat pe teoria informației încearcă să releve noi aspecte ale problemei [15] și să arate cît de bine sînt reproduse valorile experimentale bine cunoscute de funcțiile de undă aproximative, făcînd în acest mod o evaluare a limitelor teoriei. Deși nu intenționăm să prezentăm teoria informației, vom încerca să sistematizăm principalele concluzii ale acestui studiu.

Dacă vom selecta cîteva seturi de bază, fiecare va conduce la o energie și la o funcție de undă aproximativă. Fiecare funcție de undă va furniza o valoare pentru orice proprietate particulară $P_i$ și deci va conține o informație $J(P_i)$, care este zero pentru un rezultat incorect și infinit pentru unul corect (înțelegînd prin rezultat corect valoarea experimentală). Calitatea rezultatului exprimată prin informația $J(P_i)$ va fi deci un număr real pozitiv corelat cu capacitatea setului de bază de a reproduce valoarea experimentală. Considerînd această proprietate $P_i$, diferitele seturi de bază pot fi ordonate după calitatea lor. Aceleași considerații pot fi făcute pentru o pereche de proprietăți $P_i$, $P_j$ și continuînd raționamentul, pentru orice set de proprietăți $\{P\}$. În felul acesta poate fi evaluată performanța fiecărui set de bază.

În tabelul 5.1 sînt prezentate cîteva exemple pentru molecula HF, proprietățile considerate fiind energia, distanța de echilibru și momentul de dipol. Proprietățile calculate conduc la o imagine oarecum confuză; energiile sînt întotdeauna suficient de bine determinate, în timp ce alte proprietăți prezintă variații care nu pot fi explicate ușor. De exemplu, lungimile legăturii devin mai mici pe măsură ce informația privind energia crește. Pentru a urmări această schimbare în calitate, trebuie să ne bazăm pe informația privind distanța sau, și mai bine, pe performanța setului de bază pentru proprietățile cuplate, adică pe $J(E_e, r_e)$.

Calitatea globală a setului de bază va fi astfel dată de perechea $J(E_g)$, $J(\{P\})$, sau mai concret, în exemplul dat, de perechea $J(E_e)$, $J(E_e, r_e, \mu_e)$. Urmînd acest punct de vedere pot fi date cîteva definiții :

a) un set de bază relativ bine echilibrat este acel set pentru care $J(E_e) \simeq J(\{P\})$;

b) în aproximația SCF, există o limită superioară a informației, care ne permite să definim ca un set de bază bine echilibrat acel set pentru care $J(\{P\})$ se află între $J(E_e)$ și limita superioară, fiind în felul acesta mai mare ca $J(E_e)$.

O analiză similară poate fi extinsă dincolo de aproximația SCF la calcule care includ corelația electronică (CI, metoda perturbației etc.). Într-un studiu preliminar s-a găsit că, deși cele mai sofisticate seturi de bază conduc la o energie foarte bună, ele nu redau întotdeauna satisfăcător proprietățile moleculei studiate. Și mai mult, o analiză în termenii teoriei informației nu conduce numai la calitatea setului de bază ales ci și la metodologia utilizată pentru a depăși limita Hartree-Fock. Teoria informației oferă în felul acesta o tehnică puternică atît pentru a critica cadrul teoretic cît și pentru a furniza tipul metodologiei care ar trebui utilizat în vederea atingerii obiectivelor dorite.

*Tabelul 5.1*

**Mărimi calculate pentru HF folosind diferite seturi de bază**

| Set primitiv | Set contractat | $E_e$ (u.a.) | $r_e$ (u.a.) | $\mu_e$ (u.a.) | $J(E_e)'$* | $J(E_e)$ | $J(R_e)$ | $J(\mu_e)$ | $J(E_e r_e)$ | $J(E_e r_e \mu_e)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $6s3p/3s$[9] | $2s1p/1s$ | − 98,572844 | 1,8055 | 0,49258 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,1482 | 0,0000 | 0,0000 |
| $12s6p/6s$[9] | $2s1p/1s$ | − 99,501718 | 1,8028 | 0,51000 | 1,3963 | 0,9285 | 0,0536 | 0,2279 | 0,3658 | 0,2708 |
| $8s4p/4s$[16] | $3s2p/2s$ | − 99,887286 | 1,7410 | 0,89971 | 3,0292 | 1,6065 | 3,1587 | 0,4288 | 2,0272 | 1,0328 |
| $10s4p/4s$[16] | $3s2p/2s$ | − 99,983425 | 1,7386 | 0,90487 | 4,1001 | 1,8403 | 3,6781 | 0,3888 | 2,2859 | 1,0381 |
| $9s5p/4s$[17] | $3s2p/3s$ | −100,018895 | 1,7467 | 0,95544 | 4,8518 | 1,9371 | 2,3951 | 0,0468 | 2,1303 | 0,7171 |
| $9s5p/4s$[17] | $3s2p/2s$ | −100,020169 | 1,7475 | 0,96334 | 4,8876 | 1,9407 | 2,3182 | 0,0000 | 2,1050 | 0,6724 |
| $9s5p/5s$[17] | $3s2p/3s$ | −100,020665 | 1,7376 | 0,96256 | 4,9019 | 1,9421 | 3,9411 | 0,0046 | 2,3983 | 0,7005 |
| $9s5p/4s$[17] | $4s3p/2s$ | −100,022946 | 1,7390 | 0,93645 | 4,9691 | 1,9485 | 3,5850 | 0,1658 | 2,3775 | 0,8479 |
| $11s6p/5s$[18] | $4s2p/3s$ | −100,026364 | 1,7422 | 0,91244 | 5,0761 | 1,9583 | 2,9703 | 0,3321 | 2,2997 | 0,9899 |
| $9s5p/4s2p$[17] | $3s2p/2s1p$ | −100,034266 | 1,7257 | 0,87851 | 5,3588 | 1,9811 | 3,3370 | 0,6056 | 2,3786 | 1,2380 |
| $10s6p/5s$[19] | $5s3p/3s$ | −100,036872 | 1,7380 | 0,93757 | 5,4656 | 1,9887 | 3,8301 | 0,1588 | 2,4346 | 0,8462 |
| $10s6p/5s$[19] | $5s4p/3s$ | −100,037008 | 1,7371 | 0,93656 | 5,4715 | 1,9891 | 4,1255 | 0,1653 | 2,4527 | 0,8536 |
| $9s5p/4s2p$[17] | $4s3p/2s1p$ | −100,040470 | 1,7046 | 0,83604 | 5,6275 | 1,9993 | 1,3561 | 1,0422 | 1,6083 | 1,3209 |
| $11s6p/5s2p$[18] | $4s2p/3s1p$ | −100,044050 | 1,7168 | 0,84243 | 5,8089 | 2,0099 | 2,1756 | 0,9675 | 2,0880 | 1,4594 |
| $10s6p/5s2p$[19] | $5s4p/3s1p$ | −100,044751 | 1,7206 | 0,81251 | 5,8473 | 2,0120 | 2,5628 | 1,3560 | 2,2360 | 1,7677 |
| $9s5p2d/4s2p$[17] | $3s2p1d/2s1p$ | −100,049112 | 1,7053 | 0,74383 | 6,1119 | 2,0250 | 1,3951 | 3,1467 | 1,6434 | 1,8463 |
| $9s5p2d/4s2p$[17] | $4s3p1d/2s1p$ | −100,049799 | 1,7046 | 0,74154 | 6,1579 | 2,0270 | 1,3561 | 3,2708 | 1,6162 | 1,8271 |
| $11s6p2d/5s2p$[18] | $4s2p1d/3s1p$ | −100,057755 | 1,7036 | 0,69515 | 6,8466 | 2,0511 | 1,3088 | 3,5601 | 1,5884 | 1,8117 |
| $10s6p1d/5s2p$[19] | $5s4p1d/3s1p$ | −100,059724 | 1,7078 | 0,74436 | 7,0833 | 2,0572 | 1,5297 | 3,1196 | 1,7463 | 1,9408 |
| $10s6p2d/5s2p$[19] | $5s3p1d/3s1p$ | −100,062343 | 1,7027 | 0,74871 | 7,4737 | 2,0652 | 1,2630 | 2,9147 | 1,5579 | 1,7513 |

* $J(E_e)'$ se referă la limita Hartree-Fock.

### 5.1.5. Ortogonalizarea funcțiilor de bază

Funcțiile de bază pe care le-am examinat anterior vor fi acum folositoare în calcularea funcțiilor de undă aproximative și a multor proprietăți. Aceste funcții apar în dezvoltări de funcții integrale și așa mai departe.

Natura acestor funcții prezintă o oarecare importanță facilitînd, în unele cazuri, calcularea proprietăților. După cum s-a menționat anterior, funcțiile de undă și orbitalele moleculare prezintă, pentru comoditate, proprietatea de ortonormare. Cînd au fost prezentate orbitalele STO am menționat că acestea nu prezintă noduri și deci nu sînt ortogonale, dar ele pot fi ușor ortonormate. În cele ce urmează vom descrie pe scurt procedeul obișnuit utilizat în ortonormalizare. Dacă $\{\chi\}$ este un set de funcții de bază, atunci îi putem asocia o „matrice metrică". Această matrice este bine cunoscută de chimiști ca fiind matricea „de acoperire" **S** :

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(\bar{x})\chi_q(\bar{x})\,d\bar{x} \tag{5.13}$$

sau în notație matriceală :

$$\mathbf{S} = \langle \chi | \chi \rangle \tag{5.14}$$

Vom presupune că, în cazul general, funcțiile de bază sînt liniar independente și că există matricea inversă $\mathbf{S}^{-1}$.

Să considerăm acum o transformare liniară nesingulară **A** a setului de bază $\chi$ care conduce la un nou set $\chi^{\perp}$ ortogonal

$$\langle \chi^{\perp} | \chi^{\perp} \rangle = \mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & 1 \end{pmatrix} \tag{5.15}$$

Astfel cum :

$$\chi^{\perp} = \chi\mathbf{A} \tag{5.16}$$

ecuația (5.15) devine :

$$\langle \chi\mathbf{A} | \chi\mathbf{A} \rangle = \mathbf{A}^{+}\langle \chi | \chi \rangle \mathbf{A} = \mathbf{A}^{+}\mathbf{S}\mathbf{A} = \mathbf{E} \tag{5.17}$$

Problema s-a redus la obținerea matricei de transformare **A**, problemă ce poate fi rezolvată în cîteva moduri :

#### 5.1.5.1. Procedeul Schmidt de „ortonormalizare succesivă"

Acest procedeu foarte simplu constă în ortonormalizarea fiecărui membru al setului în raport cu toate funcțiile anterioare și care erau în consecință normate. Această ortogonalizare extrage din funcție componenta ortogonală față de subsetul de funcții anterior prin scăderea contribuțiilor nedorite. Presupunînd că funcțiile de bază $\chi$ sînt normalizate, prima funcție va constitui punctul de plecare :

$$\chi_1 = \chi_1^{\perp}$$

şi se poate scrie că :

$$\langle \chi_1 | \chi_1 \rangle = 1 = \langle \chi_1^{\perp} | \chi_1^{\perp} \rangle \tag{5.18}$$

Cea de a doua funcţie devine :

$$\chi_2^{\perp} = \chi_2 - a\chi_1^{\perp} \tag{5.19}$$

şi deoarece

$$\langle \chi_1^{\perp} | \chi_2^{\perp} \rangle = 0$$

atunci :

$$\langle \chi_1^{\perp} | \chi_2 \rangle - a\langle \chi_1^{\perp} | \chi_1^{\perp} \rangle = S_{12} - a = 0 \tag{5.20}$$

şi

$$a = S_{12} \tag{5.21}$$

Şi mai mult :

$$\langle \chi_2^{\perp} | \chi_2^{\perp} \rangle = 1 - 2S_{12}\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle + S_{12}^2 = 1 - S_{12}^2 \tag{5.22}$$

Normalizarea funcţiei $\chi_2^{\perp}$ conduce la :

$$\chi_2^{\perp} = \frac{1}{(1 - S_{12}^2)^{1/2}} (\chi_2 - S_{12}\chi_1^{\perp}) \tag{5.23}$$

Cea de a treia funcţie devine :

$$\chi_3^{\perp} = N_3(\chi_3 - a\chi_2^{\perp} - b\chi_1^{\perp}) \tag{5.24}$$

şi deoarece :

$$\langle \chi_1^{\perp} | \chi_3^{\perp} \rangle = 0 \quad \text{şi} \quad \langle \chi_2^{\perp} | \chi_3^{\perp} \rangle = 0$$

se poate arăta uşor că :

$$a = S_{23} \quad \text{şi} \quad b = S_{13} \tag{5.25}$$

Normalizarea implică :

$$N_3 = (1 - S_{13}^2 - S_{23}^2)^{-1/2} \tag{5.26}$$

Astfel pentru orice funcţie $\chi_{n+1}$ se va găsi :

$$\chi_{n+1}^{\perp} = N_{n+1}\left(\chi_{n+1} - \sum_{i=1} S_{i,n+1}\chi_i^{\perp}\right) \tag{5.27}$$

și

$$N_{n+1} = (1 - \sum_{i=1} S_{i,n+1})^{-1/2}$$

Calculele bazate pe această formulă sînt mai degrabă dificile și conduc la o formă triunghiulară a matricei de transformare. Noi nu vom continua cu această metodă, ci vom analiza abordările mult mai curente.

#### 5.1.5.2. Metoda lui Löwdin

Să revenim la relațiile (5.16) și (5.17):

$$\boldsymbol{\chi}^{\perp} = \boldsymbol{\chi}\mathbf{A}$$

$$\mathbf{A}^{+}\mathbf{S}\mathbf{A} = \mathbf{E}$$

Vom încerca o soluție de forma:

$$\mathbf{A} = \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{B} \tag{5.28}$$

Substituirea lui **A** conduce la:

$$\mathbf{E} = \mathbf{B}^{+}(\mathbf{S}^{-1/2})^{+}\mathbf{S}\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{B} = \mathbf{B}^{+}\mathbf{B} \tag{5.29}$$

astfel că o soluție generală a problemei este de forma:

$$\boldsymbol{\chi}^{\perp} = \boldsymbol{\chi}\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{B} \tag{5.30}$$

unde **B** poate fi orice matrice unitară arbitrar aleasă. Obținerea lui $\mathbf{S}^{-1/2}$ nu este dificilă; deoarece **S** este o matrice autoadjunctă pozitiv definită, ea poate fi adusă la o formă diagonală $\mathbf{S}_0$ printr-o transformare unitară **T**:

$$\mathbf{T}^{+}\mathbf{S}\mathbf{T} = \mathbf{S}_0 \tag{5.31}$$

sau

$$\mathbf{S} = \mathbf{T}\mathbf{S}_0\mathbf{T}^{+} \tag{5.32}$$

În acest caz se definește o funcție arbitrară $f(\mathbf{S})$ prin relația:

$$f(\mathbf{S}) = \mathbf{T}f(\mathbf{S}_0)\mathbf{T}^{+} \tag{5.33}$$

sau

$$\mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{T}\mathbf{S}_0^{-1/2}\mathbf{T}^{+} \tag{5.34}$$

Dacă în relația (5.30) se alege $\mathbf{B} = \mathbf{E}$, se ajunge la o ortonormalizare simetrică [20] care dă funcții ortogonale pe cît posibil asemănătoare funcțiilor inițiale. Alegerea $\mathbf{B} = \mathbf{T}$ conduce la o ortonormalizare [1] canonică deja prezentată în paragraful 5.1.1 în legătură cu problema dependenței liniare. În acest caz :

$$\chi^{\perp} = \chi \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{T} = \chi \mathbf{T}\mathbf{S}_0^{-1/2} \tag{5.35}$$

sau

$$\chi_p^{\perp} = \frac{1}{\sqrt{S_{op}}} \sum_i \chi_i T_{ip} \tag{5.36}$$

Suma pătratelor modulelor coeficienților nu reprezintă altceva decît $(S_{op})^{-1}$, iar funcția ortogonalizată care corespunde la o valoare proprie nulă a lui $S$ dispare. Astfel se pot aranja funcțiile după valorile descrescătoare ale lui $\mathbf{S}_0$, exclude valorile proprii cele mai coborîte și anula aceste funcții în scopul reducerii funcțiilor de bază la un set liniar independent.

### 5.1.6. Alte transformări ale orbitalelor atomice — hibridizarea

O analiză completă a proprietăților trebuie să aibă în vedere și configurația geometrică a moleculei. Din păcate, funcțiile atomice utilizate nu sînt adecvate unei asemenea descrieri; astfel o funcție pentru orbitalul $s$ de simetrie sferică și trei funcții pentru orbitalele $p$ perpendiculare unul pe celălalt nu justifică o aranjare tetraedrică a atomilor. Acesta este motivul pentru care s-a introdus o nouă transformare a funcțiilor.

Deoarece hibridizarea nu este utilizată foarte mult, o vom descrie doar pe scurt. S-au dezvoltat multe procedee dintre care unul este cel al „principiului maximei acoperiri"[21], prin care se afirmă că tăria unei legături chimice crește cu acoperirea dintre orbitalele implicate, permițînd în acest sens generarea orbitalelor atomice hibridizate; un alt procedeu se bazează pe „tehnica proiecției maxime" [22] prin care se tinde către orbitale hibride avînd proiecția maximă în subsetul funcțiilor care descriu atomii care se leagă. În cele ce urmează ne vom limita la cîteva „hibridizări standard", cititorul interesat putînd consulta trimiterile date și multe altele.

În aceste cazuri problema se reduce la transformarea funcțiilor atomice de valență într-un set minim de bază cu ajutorul relației :

$$\mathbf{h} = \chi \mathbf{V} \tag{5.37}$$

unde $\chi$ este setul de bază de valență convențional, ortonormal centrat pe atomii considerați. Hibrizii $\mathbf{h}$ vor satisface aceleași condiții ca $\chi$ :

$$\langle \chi | \chi \rangle = \mathbf{E} \Rightarrow \langle \mathbf{h} | \mathbf{h} \rangle = \mathbf{E} \tag{5.38}$$

Sistemul de ecuaţii (5.37) implică cunoaşterea a **16** coeficienţi care vor fi determinaţi din cîteva condiţii de simetrie şi din condiţiile restrictive (5.38). De asemenea, în metoda hibridizării standard se presupune constanţa unghiurilor de valenţă (109°28′, 120° şi 180° pentru o aranjare tetraedrică, trigonală, respectiv digonală).

Considerînd molecula de metan într-o orientare dată (fig. 5.2), putem scrie sistemul de ecuaţii:

$$h_1 = V_{11}s + V_{21}p_x + V_{31}p_y + V_{41}p_z$$

$$h_2 = V_{12}s + V_{22}p_x + V_{32}p_y + V_{42}p_z$$

$$h_3 = V_{13}s + V_{23}p_x + V_{33}p_y + V_{43}p_z$$

$$h_4 = V_{14}s + V_{24}p_x + V_{34}p_y + V_{44}p_z$$

împreună cu condiţiile de simetrie:

$$V_{11} = V_{12} = V_{13} = V_{14} = a$$

$$V_{21} = V_{31} = V_{32} = 0$$

$$V_{41} = b$$

$$V_{22} = c$$

$$V_{42} = V_{43} = V_{44} = d$$

$$V_{33} = -V_{34} = e$$

$$V_{23} = V_{24} = f$$

Relaţia (5.38) conduce imediat la:

$$a = \frac{1}{2} \qquad b = \frac{\sqrt{3}}{2} \qquad c = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$$

$$d = \frac{-1}{2\sqrt{3}} \qquad e = \frac{1}{\sqrt{2}} \qquad f = \frac{-1}{\sqrt{6}}$$

Astfel că:

$$h_1 = \frac{1}{2}s + 0p_x + 0p_y + \frac{\sqrt{3}}{2}p_z$$

$$h_2 = \frac{1}{2}s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_x + 0p_y - \frac{1}{2\sqrt{3}}p_z$$

$$h_3 = \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2\sqrt{3}}p_z$$

$$h_4 = \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2\sqrt{3}}p_z$$

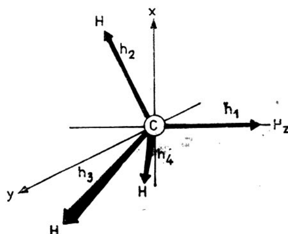



Fig. 5.2. — Orbitalele hibride ale metanului.

Trebuie menționat faptul că orice schimbare a orientării moleculei va conduce la o altă matrice de transformare **V**. De exemplu, în figura 5.3 orientarea moleculei va conduce la orbitalele hibride:

$$h_1 = \frac{1}{2}s + \frac{1}{2}p_x + \frac{1}{2}p_y + \frac{1}{2}p_z$$

$$h_2 = \frac{1}{2}s - \frac{1}{2}p_x - \frac{1}{2}p_y + \frac{1}{2}p_z$$

$$h_3 = \frac{1}{2}s + \frac{1}{2}p_x - \frac{1}{2}p_y - \frac{1}{2}p_z$$

$$h_4 = \frac{1}{2}s - \frac{1}{2}p_x + \frac{1}{2}p_y - \frac{1}{2}p_z$$

Evident, coeficienții funcției $s$ rămîn neschimbați, în timp ce, coeficienții celorlalte funcții se modifică datorită rotirii axelor. Acest fapt înseamnă că dependența geometrică este transferată matricei de transfor-

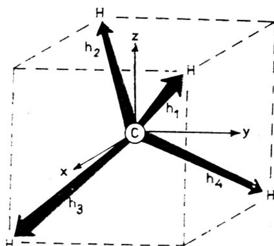



Fig. 5.3. — Orbitalele hibride reorientate ale metanului.

mare, hibrizii devenind independenți de axe. Aceasta conduce la o utilizare importantă a orbitalelor hibride — transferabilitatea lor de la un compus la altul, fie în ceea ce privește funcția de undă însăși, fie proprietățile ei (adică elementele de matrice ale unui operator în setul de bază hibrid).

Aceleași raționamente pot fi făcute și pentru hibridizarea digonală sau trigonală. De exemplu, în orbitalele atomice hibride pentru atomul de carbon $C_1$ din acetilenă (fig. 5.4) vor fi

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} s + \frac{1}{\sqrt{2}} p_x + 0p_y + 0p_z$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x + 0p_y + 0p_z$$

$$h_3 = 0s + 0p_x + 1p_y + 0p_z$$

$$h_4 = 0s + 0p_x + 0p_y + 1p_z$$

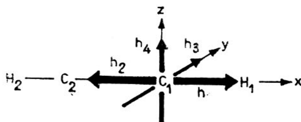



Fig. — 5.4. Orbitalele hibride ale acetilenei.

Acest procedeu poate fi îmbunătățit prin introducerea unei valori experimentale pentru unghiurile de legătură în locul unghiurilor determi-

nate de structura tetraedrică. Matricea de transformare va fi, în acest caz, obținută folosind condițiile (5.38) și relațiile trigonometrice prin care se introduce parametrul empiric. Astfel, în cazul etanului se pot distinge trei hibrizi echivalenți îndreptați către atomii de hidrogen în timp ce al patrulea hibrid este îndreptat spre celălalt atom de carbon. Unghiul θ dintre doi hibrizi este exprimat de bine cunoscuta relație în cosinus :

$$\cos\theta = \frac{\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}}{|\mathbf{a}||\mathbf{b}|} = \frac{V_{21}V_{22} + V_{31}V_{32} + V_{41}V_{42}}{(V_{21} + V_{31} + V_{41})^{1/2}(V_{22} + V_{32} + V_{42})^{1/2}} \quad (5.39)$$

unde **a** și **b** sînt vectorii obținuți din componentele pe axele de coordonate. Cu ajutorul figurii 5.5 se poate construi o matrice de transformare simbolică, care depinde de parametrul geometric $a$. În acest caz hibrizii se obțin prin :

$$(h_1, h_2, h_3, h_4) = (s, p_x, p_y, p_z)$$

$$\begin{bmatrix} a & \sqrt{\left(\frac{1-a^2}{3}\right)} & \sqrt{\left(\frac{1-a^2}{3}\right)} & \sqrt{\left(\frac{1-a^2}{3}\right)} \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \sqrt{(1-a^2)} & \frac{a}{\sqrt{3}} & \frac{a}{\sqrt{3}} & \frac{a}{\sqrt{3}} \\ 0 & \sqrt{\left(\frac{2}{3}\right)} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \end{bmatrix}$$

De unde rezultă că :

$$\cos\theta = \frac{a}{(a^2+2)^{1/2}} \Leftrightarrow a = \operatorname{ctg}\theta * \sqrt{2} \quad (5.40)$$

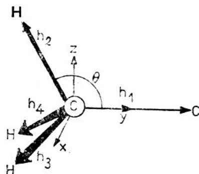



Fig. 5.5. — Orbitalele hibride adecvate moleculei de etan.

Deoarece θ este cunoscut, matricea de transformare este unic definită și proprie unei configurații nucleare alese.

Acestei proceduri îi pot fi aduse cîteva obiecții deoarece presupune că hibrizii sînt orientați în lungul axei internucleare, fapt ce nu este întotdeauna adevărat, un exemplu tipic fiind cel al ciclurilor mici tensionate. În acest caz trebuie să ne bazăm pe procedura menționată anterior.

## 5.2. Integrale de tip gaussian

### 5.2.1. Integrale în care intervine setul de bază atomic

Să definim un set atomic de bază ($\{\chi\}$) în care fiecare funcție de bază este dată ca o combinație liniară de funcții de tip gaussian ($G_\nu$) :

$$\chi_p = N_p \sum_\nu C_\nu^{(p)} G_\nu^{(p)} \tag{5.41}$$

unde $N_p$ este factorul de normare astfel că $\int \chi_p^* \chi_p \, \mathrm{d}r = 1$ și $\{C_\nu^{(p)}\}$ este un set dat de coeficienți. Forma explicită a fiecărui $G^{(p)}$ poate fi scrisă ca [5]:

$$G_\nu^{(p)}(r) = N_A x_A^l y_A^m z_A^n \exp(-\alpha r_A^2) \tag{5.42}$$

unde $N_A$ este factorul de normare astfel ca $\int G_\nu^{(p)} G_\nu^{(p)} \, \mathrm{d}r = 1$ și $\alpha$ este exponentul gaussian.

Vectorii $\mathbf{A}$ și $\mathbf{r}$ corespund vectorilor de poziție a centrului gaussian, respectiv a oricărui punct din spațiul cartezian molecular fixat. Componentele lor sînt (vezi fig. 5.6) :

$$\mathbf{A} = \{A_x ; A_y ; A_z\}$$

$$\mathbf{r} = \{x ; y ; z\}$$

Dacă vom defini $\mathbf{r}_A$ ca fiind $\mathbf{r} - \mathbf{A}$, atunci :

$$\mathbf{r}_A = \{x_A ; y_A ; z_A\} = \{x - A_x ; y - A_y ; z - A_z\}$$

Utilizînd asemenea funcții de bază, integralele care trebuie rezolvate pot fi scrise ca :

$$I = \int \chi_p^* O_1(r) \chi_q \, \mathrm{d}r = N_p^* N_q \sum_\mu \sum_\nu C_\mu^{(p)*} C_\nu^{(q)} \int G_\mu^{(p)*} O_1(r) G_\nu^{(q)} \, \mathrm{d}r \tag{5.43}$$

pentru integralele monoelectronice, şi ca :

$$I = \int \chi_p^*(r_1)\chi_q(r_1)O_2(r_1r_2)\chi_q^*(r_2)\chi_s(r_2)\mathrm{d}r_1\mathrm{d}r_2 =$$

$$= N_p^*N_qN_r^*N_s \sum_{\mu}\sum_{\nu}\sum_{o}\sum_{\pi} C_N^{(p)*}C_\nu^{(q)}C_o^{(r)*}C_\pi^{(s)} \times$$

$$\times \int G_\mu^{(p)*}(r_1)G_\nu^{(q)}(r_1)O_2(r_1r_2)G_o^{(r)*}(r_2)G_\pi^{(s)}(r_2)\,\mathrm{d}r_1\,\mathrm{d}r_2 \qquad (5.44)$$

pentru cele bielectronice.

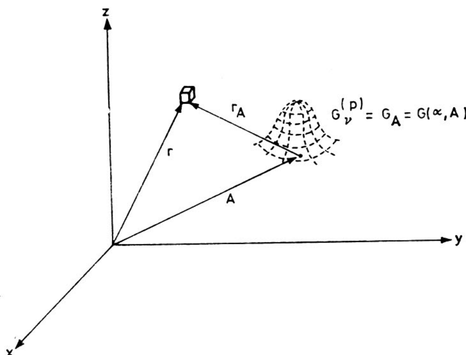



Fig. 5.6. — Definiția vectorială a unei funcții gaussiene.

În următorul paragraf vom considera numai integralele în care intervin funcții de tip gaussian, relațiile (5.43) şi (5.44) fiind folosite pentru efectuarea integralelor orbitalelor atomice.

## 5.2.2. Integrale în care intervin funcții gaussiene [23]

### 5.2.2.1. Teorema produsului

Teorema produsului oferă un avantaj utilizării funcțiilor de tip gaussian. Această teoremă arată că „produsul a două funcții gaussiene rămîne o funcție gaussiană". Dacă scriem :

$$\exp(-\alpha r_A^2)\exp(-\beta r_B^2) = K\exp(-\gamma r_p^2) \qquad (5.45)$$

este ușor de demonstrat că această expresie devine valabilă pentru :

$$K = \exp\left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(\mathbf{A}-\mathbf{B})^2\right] = \exp\left(-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}\overline{AB}^2\right)$$

$$\gamma = \alpha + \beta$$

și

$$\mathbf{r}_{\mathrm{P}} = \mathbf{r} - \mathbf{P}$$

unde :

$$\mathbf{P} = \frac{\alpha\mathbf{A} + \beta\mathbf{B}}{\alpha+\beta}$$

Și mai mult, putem generaliza prima teoremă a produsului gaussian prin introducerea părții unghiulare sub forma funcțiilor armonice cubice : $(x_{\mathrm{A}}^l y_{\mathrm{A}}^m z_{\mathrm{A}}^n)(x_{\mathrm{B}}^{l'} y_{\mathrm{B}}^{m'} z_{\mathrm{B}}^{n'})$. În acest scop exprimăm pe $x_{\mathrm{A}}$ ca :

$$x_{\mathrm{A}}' = x - A_x = (x - P_x) + (P_x - A_x) = x_{\mathrm{P}} + \overline{PA}_x$$

și atunci $x_{\mathrm{A}}^l$ devine :

$$x_{\mathrm{A}}^l = (x_{\mathrm{P}} + \overline{PA}_x)^l = \sum_{i=0}^{l} \overline{PA}_x^{l-i} \binom{l}{i} x_{\mathrm{P}}^i \tag{5.46}$$

unde :

$$\binom{l}{i} \text{ simbolizează } \frac{l!}{i!(l-i)!}$$

Pentru $x_{\mathrm{A}}^l x_{\mathrm{B}}^{l'}$ putem scrie :

$$\begin{aligned} x_{\mathrm{A}}^l x_{\mathrm{B}}^{l'} &= \sum_{i=0}^{l}\sum_{j=0}^{l'} \overline{PA}_x^{l-i}\overline{PB}_x^{l'-j}\binom{l}{i}\binom{l'}{j} x_{\mathrm{P}}^{i+j} = \\ &= \sum_{k=0}^{l+l'}\left[\sum_{i=0}^{l}\sum_{j=0}^{l'} \overline{PA}_x^{l-i}\overline{PB}_x^{l'-j}\binom{l}{i}\binom{l'}{j}\right] x_{\mathrm{P}}^k = \sum_{k=0}^{l+l'} f_k(l, l', \overline{PA}_x, \overline{PB}_x) x_{\mathrm{P}}^k \end{aligned} \tag{5.47}$$

Se obține expresia generală a teoremei produsului sub forma :

$$\begin{aligned} G_{\mathrm{A}}G_{\mathrm{B}} &= N_{\mathrm{A}}N_{\mathrm{B}} x_{\mathrm{A}}^l y_{\mathrm{A}}^m z_{\mathrm{A}}^n \exp(-\alpha r_{\mathrm{A}}^2) x_{\mathrm{B}}^{l'} y_{\mathrm{B}}^{m'} z_{\mathrm{B}}^{n'} \exp(-\beta r_{\mathrm{B}}^2) \\ &= N_{\mathrm{A}}N_{\mathrm{B}}K \sum_{k_x=0}^{l+l'}\sum_{k_y=0}^{m+m'}\sum_{k_z=0}^{n+n'} f_{k_x} f_{k_y} f_{k_z} x_{\mathrm{P}}^{k_x} y_{\mathrm{P}}^{k_y} z_{\mathrm{P}}^{k_z} \exp(-\gamma r_{\mathrm{P}}^2) \end{aligned} \tag{5.48}$$

Dacă acest produs este descompus în componentele sale carteziene, avem :

$$G_A G_B = N_A N_B K G_P^x G_P^y G_P^z$$

unde :

$$G_P^h = \sum_{k_h} f_{k_h} h_P^{k_h} \exp(-\gamma h_P^2) \tag{5.49}$$

și $h$ reprezintă pe $x$, $y$ sau $z$.

#### 5.2.2.2. Funcțiile gama complete și integralele corespunzătoare

Conform teoremei produsului ne vom aștepta să putem rezolva integrale de forma :

$$F_k(\gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\gamma t^2) t^k \, dt \tag{5.50}$$

unde $t$ este $h_p = h - P_h$ iar $dt$ este $dh$. Această integrală este diferită de zero atîta timp cît $k$ este un număr întreg par. În acest caz se poate scrie :

$$F_k(\gamma) = 2\int_0^{\infty} \exp(-\gamma t^2) t^k dt =$$

$$= \gamma^{-(k+1)/2} \int_0^{\infty} e^{-u} u^{(k-1)/2} \, du = \gamma^{-(k+1)/2} \Gamma\left(\frac{k+1}{2}\right) \qquad (\text{dacă } U = \gamma t^2) \tag{5.51}$$

Această funcție gama are o formulă de recurență :

$$\Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1)$$

care este valabilă pentru un număr întreg $n$ strict mai mare decît 1. Acest lucru se poate deduce în felul următor :

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} u^{n-1} \exp(-u) \, du$$

notînd :

$$r = u^{n-1} \quad \text{și} \quad dv = \exp(-u) \, du$$

se găsește :

$$\Gamma(n) = [u^{n-1} \exp(-u)]_0^{\infty} + (n-1)\int_0^{\infty} \exp(-u) u^{n-2} du = (n-1)\Gamma(n-1)$$

Astfel:

$$F_k(\gamma) = \gamma^{-(k+1)/2}\left(\frac{k-1}{2}\right)!!\,\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$$

unde:

$\left(\frac{k-1}{2}\right)!!$ simbolizează $\left(\frac{k-1}{2}\right)\left(\frac{k-3}{2}\right)\left(\frac{k-5}{2}\right)\cdots\left(\frac{3}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)$

În cazul particular cînd $k = 0$ se găsește:

$$F_0(\gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\gamma t^2)\,dt = \sqrt{\left(\frac{\pi}{\gamma}\right)} = \gamma^{-1/2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$$

și se poate deduce că:

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \tag{5.52}$$

iar expresia finală pentru $F_k(\gamma)$ devine

$$F_k(\gamma) = \gamma^{-(k+1)/2}\,\frac{(k-1)!!}{2^{k/2}}\sqrt{\pi}, \qquad \text{pentru } k = \text{întreg par}$$

$$F_k(\gamma) = 0 \qquad \text{pentru } k = \text{întreg impar.} \tag{5.53}$$

#### 5.2.2.3. Integralele de acoperire

Integrala de acoperire dintre două funcții gaussiene $G_A$ și $G_B$ centrate respectiv în punctul A al vectorului de poziție **A** și în punctul B al vectorului de poziție **B**, poate fi exprimată prin:

$$S_{AB} = \int_{-\infty}^{+\infty} G_A G_B\,dr = KN_AN_B\int_{-\infty}^{+\infty} G_P(x)\,dx\int_{-\infty}^{+\infty} G_P(y)\,dy\int_{-\infty}^{+\infty} G_P(z)\,dz =$$

$$= KN_AN_B \sum_{k_x=0}^{(l+l')/2} f_{2k_x}\frac{(2k_x-1)!!}{2^{k_x}} \sum_{k_y=0}^{(m+m')/2} f_{2k_y}\frac{(2k_y-1)!!}{2^{k_y}} \times$$

$$\times \sum_{k_z=0}^{(n+n')/2} f_{2k_z}\frac{(2k_z-1)!!}{2^{k_z}}\,\gamma^{-(2k_x+2k_y+2k_z+3)/2}(\pi)^{3/2} \tag{5.54}$$

Avînd în vedere condiția de normalizare, putem scrie pentru

$$G_A = G_B = G = N_g x^l y^m z^n \exp(-\alpha r_A^2):$$

$$\int G^*G\,dr = 1$$

În acest caz, prima integrală poate fi redusă la :

$$I = N_g^2 \gamma^{-(l+m+n+3/2)} \frac{(l-1)!!(m-1)!!(n-1)!!}{2^{(l+m+n)/2}} (\pi)^{3/2} \tag{5.55}$$

unde

$$\gamma = 2\alpha$$

Această expresie ne permite să selectăm pentru orice funcție de tip gaussian un factor de normare corespunzător $N$. În final, factorul de normare ($N_p$) introdus anterior pentru orbitalul atomic poate fi dedus dintr-o relație similară :

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_p^* \chi_p \, \mathrm{d}r = N_p^2 \sum_\mu \sum_\nu C_\mu^{(p)} C_\nu^{(p)} \int_{-\infty}^{+\infty} G_\mu^{(p)*} G_\nu^{(p)} \, \mathrm{d}r =$$

$$= N_p^2 \sum_{\mu \neq \nu} C_\mu^{(p)} C_\nu^{(p)} \int_{-\infty}^{+\infty} G_\mu^{(p)} G_\nu^{(p)} \, \mathrm{d}r + \sum_\mu (C_\mu^{(p)})^2 \tag{5.56}$$

Înainte de a încheia acest paragraf vom da în tabelul 5.2 forma explicită a cîtorva integrale de acoperire dintre funcții $s$ și $p$ de tip gaussian.

*Tabelul 5.2*

Cîteva integrale de acoperire

| $S = \langle G_A \mid G_B \rangle$ | $\alpha$; **A**<br>$l \; m \; n$ | $\beta$; **B**<br>$l' \; m' \; n'$ | $\int_{-\infty}^{+\infty} G_A^* G_B \, \mathrm{d}r$ |
|---|---|---|---|
| $\langle s \mid s \rangle$ | 0 0 0 | 0 0 0 | $K N_A N_B \left(\frac{\pi}{\gamma}\right)^{3/2}$ |
| $\langle x \mid s \rangle$ | 1 0 0 | 0 0 0 | $-\frac{\beta}{\gamma} \overline{AB}_x \langle s \mid s \rangle$ |
| $\langle x \mid x \rangle$ | 1 0 0 | 1 0 0 | $\left(\frac{1}{2\gamma} - \frac{\alpha\beta}{\gamma^2} \overline{AB}_x^2\right) \langle s \mid s \rangle$ |
| $\langle x \mid y \rangle$ | 1 0 0 | 0 1 0 | $-\frac{\alpha\beta}{\gamma^2} \overline{AB}_x \overline{AB}_y \langle s \mid s \rangle$ |

#### 5.2.2.4. Integralele energiei cinetice

Integralele corespunzătoare energiei cinetice sînt de forma :

$$T = -\frac{1}{2} \int G_A^* \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) G_B \, \mathrm{d}r =$$

$$= -\frac{1}{2} \left( \left\langle G_A \middle| \frac{\partial^2}{\partial x^2} \middle| G_B \right\rangle + \left\langle G_A \middle| \frac{\partial^2}{\partial y^2} \middle| G_B \right\rangle + \left\langle G_A \middle| \frac{\partial^2}{\partial z^2} \middle| G_B \right\rangle \right) \tag{5.57}$$

Diferiții termeni ai acestei expresii pot fi scriși în funcție de componentele după $x$, $y$ și $z$ ale funcțiilor de tip gaussian.
Dacă :

$$G_A = N_A G_A^x G_A^y G_A^z$$

și

$$G_B = N_B G_B^x G_B^y G_B^z$$

atunci :

$$t^x = \left\langle G_A^x \left| \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right| G_B^x \right\rangle \langle G_A^y | G_B^y \rangle \langle G_A^z | G_B^z \rangle N_A N_B$$

$$t^y = \langle G_A^x | G_B^x \rangle \left\langle G_A^y \left| \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right| G_B^y \right\rangle \langle G_A^z | G_B^z \rangle N_A N_B$$

$$t^z = \langle G_A^x | G_B^x \rangle \langle G_A^y | G_B^y \rangle \left\langle G_A^z \left| \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right| G_B^z \right\rangle N_A N_B$$

și

$$t = -\frac{1}{2}(t^x + t^y + t^z). \tag{5.58}$$

Din motive de simetrie să introducem variabilele noi $u$ și $v$ astfel ca :

$$u = G_A^h \qquad \text{și} \qquad dv = \frac{\partial^2}{\partial h^2} G_B^h$$

$$du = \frac{\partial G_A^h}{\partial h} dh \qquad \text{și} \qquad v = \frac{\partial G_B^h}{\partial h}$$

Atunci vom avea :

$$\int u \, dv = [uv] - \int v \, du$$

și se poate scrie :

$$\left\langle G_A^h \left| \frac{\partial^2}{\partial h^2} \right| G_B^h \right\rangle = -\left[ G_A^h \frac{\partial G_B^h}{\partial h} \right]_{-\infty}^{+\infty} - \left\langle \frac{\partial}{\partial h} G_A^h \left| \frac{\partial}{\partial h} G_B^h \right. \right\rangle$$

Primul termen din membrul drept se anulează întotdeauna, iar cel de al doilea termen poate fi dezvoltat mai departe, ca de exemplu :

$$G_A^x = x_A^l \exp(-\alpha x_A^2)$$

atunci :

$$\frac{\partial G_A^x}{\partial x} = \frac{\partial G_A^x}{\partial x_A}\frac{\partial x_A}{\partial x} = \frac{\partial G_A^x}{\partial x_A} =$$

$$= l x_A^{l-1} \exp(-\alpha x_A^2) - 2\alpha x_A^{l+1} \exp(-\alpha x_A^2) \qquad \text{pentru } l \geq 1.$$

$$= -2\alpha x_A^{l+1} \exp(-\alpha x_A^2) \qquad \text{pentru } l = 0.$$

Pentru :

$$\left\langle \frac{\partial G_A^x}{\partial x} \right|$$

vom adopta o expresie mai concisă :

$$\left\langle \frac{\partial G_A^x}{\partial x} \right| = \left\langle \frac{\partial}{\partial x} l \right| = l\langle l-1| - 2\alpha\langle l+1|$$

unde :

$$\langle l-1| = 0 \qquad \text{dacă } l = 0.$$

Prima integrală :

$$\left\langle G_A^x \left| \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right| G_B^x \right\rangle$$

devine :

$$\left\langle G_A^x \left| \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right| G_B^x \right\rangle = -\left\langle \frac{\partial G_A^x}{\partial x} \middle| \frac{\partial G_B^x}{\partial x} \right\rangle = -ll'\langle l-1|l'-1\rangle +$$

$$+2\beta l\langle l-1|l'+1\rangle + 2\alpha l'\langle l+1|l'-1\rangle - 4\alpha\beta\langle l+1|l'+1\rangle$$

În final, $t^x$ poate fi scris ca :

$$t^x = N_A N_B(-ll'\langle l-1|l'-1\rangle + 2\beta l\langle l-1|l'+1\rangle + 2\alpha l'\langle l+1|l'-1\rangle -$$

$$- 4\alpha\beta\langle l+1|l'+1\rangle)\langle m|m'\rangle\langle n|n'\rangle \qquad (5.59)$$

Expresii similare pot fi obținute și pentru $t^y$ și $t^z$.

Rezultă că integrala energiei cinetice poate fi dezvoltată ca o combinație liniară de integrale de acoperire. În tabelul 5.3 sînt prezentate expresiile care rezultă pentru cîteva integrale ale energiei cinetice.

#### 5.2.2.5. Integralele momentelor

Calcularea unora dintre proprietățile moleculare (cum ar fi momentul de dipol, momentul de cuadrupol etc.) necesită cunoașterea integralelor de moment. Cea mai generală expresie pentru aceste integrale poate fi scrisă ca :

$$M(\lambda) = M(l''m''n'') = \langle G_A | x^{l''} y^{m''} z^{n''} | G_B\rangle \qquad (5.60)$$

*Tabelul 5.3*

Cîteva integrale de energie cinetică

| $T$ | $\alpha$ ; **A** $l\,m\,n$ | $\beta$ ; **B** $l'\,m'\,n'$ | Valoarea integralei |
|---|---|---|---|
| $-\frac{1}{2}\langle s\|\Delta\|s\rangle$ | 0 0 0 | 0 0 0 | $\frac{\alpha\beta}{\gamma}\left(3-\frac{2\alpha\beta}{\gamma}\overline{AB}^2\right)\langle s\|s\rangle$ |
| $-\frac{1}{2}\langle x\|\Delta\|s\rangle$ | 1 0 0 | 0 0 0 | $\frac{\alpha\beta}{\gamma}\left(3-2\frac{\alpha\beta}{\gamma}\overline{AB}^2\right)\langle x\|s\rangle-\left(\frac{2\alpha\beta^2\overline{AB}_x}{\gamma^2}\right)\langle s\|s\rangle$ |
| $-\frac{1}{2}\langle x\|\Delta\|x\rangle$ | 1 0 0 | 1 0 0 | $\frac{\alpha\beta}{\gamma^2}\langle s\|s\rangle-\left(2\frac{\alpha\beta^2}{\gamma^2}\overline{AB}_x\right)\langle s\|x\rangle+$ $+\left(2\frac{\alpha^2\beta}{\gamma^2}\overline{AB}_x\right)\langle x\|s\rangle+\frac{\alpha\beta}{\gamma}\left(3-2\frac{\alpha\beta}{\gamma}\overline{AB}^2\right)\langle x\|x\rangle$ |
| $-\frac{1}{2}\langle x\|\Delta\|y\rangle$ | 1 0 0 | 0 1 0 | $\left(2\frac{\alpha^2\beta}{\gamma^2}\overline{AB}_y\right)\langle x\|s\rangle-\left(2\frac{\alpha\beta^2}{\gamma^2}\overline{AB}_x\right)\langle s\|y\rangle+$ $+\frac{\alpha\beta}{\gamma}\left(3-2\frac{\alpha\beta}{\gamma}\overline{AB}^2\right)\langle x\|y\rangle$ |

unde $\lambda$ este $l''+m''+n''$. Putem transforma orice produs $x^{l''}y^{m''}z^{n''}$ (după cum s-a arătat anterior; vezi (5.46)), într-o expresie polinomială:

$$x^{l''}=\sum_{ii=0}^{l''}P_x^{l''-ii}\binom{l''}{ii}x_P^{ii}$$

Astfel se găsește:

$$x_A^l x_B^{l'} x^{l''}=\sum_{i=0}^{l}\sum_{j=0}^{l'}\sum_{ii=0}^{l''}\overline{PA}_x^{l-i}\overline{PB}_x^{l'-j}P_x^{l''-ii}\binom{l}{i}\binom{l'}{j}\binom{l''}{ii}x_P^{i+j+ii}=$$

$$=\sum_{k=0}^{l+l'+l''}f_{k_x}(ll'l''\overline{PA}_x\overline{PB}_x P_x)x_P^k$$

**unde**

$$f_{k_x}=\sum_{\substack{i=0\\ i+j+ii=k_x}}^{l}\sum_{j=0}^{l'}\sum_{ii=0}^{l''}\overline{PA}_x^{l-i}\overline{PB}_x^{l'-j}P_x^{l''-ii}\binom{l}{i}\binom{l'}{j}\binom{l''}{ii}$$

Integrala momentului devine:

$$M(\lambda)=KN_AN_B\sum_{k_x}\sum_{k_y}\sum_{k_z}f_{k_x}f_{k_y}f_{k_z}\int x_P^{k_x}y_P^{k_y}z_P^{k_z}\exp(-\gamma\bar{r}_P^2)\,dx_P\,dy_P\,dz_P$$

ceea ce arată că integralele momentului pot fi reduse la o combinaţie liniară de integrale de acoperire. Şi în acest caz, numai valorile pare ale lui $k$ conduc la integrale diferite de zero şi trebuie de asemenea, să mai considerăm şi :

$$M(\lambda) = KN_A N_B \sum_{k_x=0}^{(l+l'+l'')/2} \sum_{k_y=0}^{(m+m'+m'')/2} \sum_{k_z=0}^{(n+n'+n'')/2} f_{2k_x} f_{2k_y} f_{2k_z} \times$$

$$\times \frac{(2k_x-1)!!(2k_y-1)!!(2k_z-1)!!}{\gamma^{(k_x+k_y+k_z+3/2)} \times 2^{k_x+k_y+k_z}} \pi^{3/2} \tag{5.61}$$

În tabelul 5.4 sînt prezentate cîteva integrale de moment simple, folositoare în calcularea momentului de dipol.

*Tabelul 5.4*

Cîteva integrale ale momentului de ordinul întîi ($\lambda = 1$)

| $M(\lambda = 1)$ | $\alpha$ ; **A** $l\ m\ n$ | $l''\ m'\ n''$ | $\beta$ ; **B** $l'\ m'\ n'$ | Valoarea integralei |
|---|---|---|---|---|
| $\langle s\mid x\mid s\rangle$ | 0 0 0 | 1 0 0 | 0 0 0 | $P_x\langle s\mid s\rangle$ |
| $\langle x\mid x\mid s\rangle$ | 1 0 0 | 1 0 0 | 0 0 0 | $\left(\overline{PA}_x P_x + \frac{1}{2\gamma}\right)\langle s\mid s\rangle$ |
| $\langle y\mid x\mid s\rangle$ | 0 1 0 | 1 0 0 | 0 0 0 | $\overline{PA}_y P_x\langle s\mid s\rangle$ |
| $\langle x\mid x\mid x\rangle$ | 1 0 0 | 1 0 0 | 1 0 0 | $P_x\left(\frac{1}{\gamma} + \overline{PA}_x\overline{PB}_x\right)\langle s\mid s\rangle$ |
| $\langle x\mid x\mid y\rangle$ | 1 0 0 | 1 0 0 | 0 1 0 | $\overline{PB}_y\left(\frac{1}{2\gamma} + \overline{PA}_x P_x\right)\langle s\mid s\rangle$ |
| $\langle y\mid x\mid y\rangle$ | 0 1 0 | 1 0 0 | 0 1 0 | $P_x\left(\frac{1}{2\gamma} + \overline{PA}_y\overline{PB}_y\right)\langle s\mid s\rangle$ |

#### 5.2.2.6. Transformarea Laplace

Integralele mono- şi bielectronice care au mai rămas de rezolvat depind de termenii $1/r$. Transformarea Laplace [24] permite înlocuirea unor asemenea termeni printr-o funcţie gaussiană. Pentru a face acest lucru vom introduce noua variabilă de integrare $\rho$. În scopul generalizării vom utiliza $(1/r)^\lambda$ în loc de $(1/r)^1$. Forma explicită a transformării lui Laplace este :

$$\mathscr{L}(t) = \int_0^\infty \exp(-t\rho) g(\rho)\, d\rho \tag{5.62}$$

Avînd în vedere scopul propus, vom înlocui pe $t$ cu $r^2$ și $g(\rho)$ cu $\rho^{\lambda/2-1}$ și vom obține :

$$\mathscr{L}(r^2) = \int_0^\infty \exp(-r^2\rho)\rho^{\lambda/2-1}\,\mathrm{d}\rho$$

sau dacă $u = \rho r^2$ :

$$\mathscr{L}(r^2) = \left(\frac{1}{r}\right)^\lambda \int_0^\infty \exp(-u)u^{\lambda/2-1}\,\mathrm{d}u$$

Folosind expresia (5.51), care definește funcția gama, vom obține :

$$\mathscr{L}(r^2) = \left(\frac{1}{r}\right)^\lambda \Gamma\left(\frac{\lambda}{2}\right)$$

În acest caz se poate scrie :

$$\left(\frac{1}{r}\right)^\lambda = \frac{1}{\Gamma(\lambda/2)}\int_0^\infty \exp(-r^2\rho)\rho^{\lambda/2-1}\,\mathrm{d}\rho \tag{5.63}$$

O altă formă convenabilă pentru ultima expresie poate fi obținută prin înlocuirea lui $\rho$ cu $u^2$ :

$$\left(\frac{1}{r}\right)^\lambda = \frac{1}{\Gamma(\lambda/2)}\int_0^\infty \exp(-r^2u^2)u^{\lambda-1}\,\mathrm{d}u \tag{5.64}$$

#### 5.2.2.7. Integralele de potențial

Integralele de potențial sînt integrale bi- sau tricentrice de forma :

$$V = -\sum_{\mathrm{c}}^{\text{toate nucleele}} Z_\mathrm{c} V_\mathrm{c} = -\sum_{\mathrm{c}} Z_\mathrm{c}\left\langle G_\mathrm{A}\left|\frac{1}{r_\mathrm{c}}\right|G_\mathrm{B}\right\rangle \tag{5.65}$$

unde :

$$r_\mathrm{c}^2 = (x - C_x)^2 + (y - C_y)^2 + (z - C_z)^2$$

**C** fiind vectorul de poziție al oricărui nucleu c după cum este arătat în figura 5.7.

Utilizînd transformarea Laplace (în cazul particular pentru $\lambda = 1$) definită de (5.63) și valoarea pentru $\Gamma(1/2)$ dată în (5.52), integrala $V_\mathrm{c}$ devine :

$$V_\mathrm{c} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \mathrm{d}\rho\,\rho^{-1/2}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z\,\exp(-\rho r_\mathrm{c}^2)G_\mathrm{A}G_\mathrm{B} =$$

$$= \frac{N_\mathrm{A}N_\mathrm{B}}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \mathrm{d}\rho\,\rho^{-1/2}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}x\,x_\mathrm{A}^{l}x_\mathrm{B}^{l'}\exp(-\rho x_\mathrm{C}^2)\exp(-\alpha x_\mathrm{A}^2)\exp(-\beta x_\mathrm{B}^2)\times$$

$$\times\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}y\,\ldots\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}z\,\ldots$$

Grupînd toţi termenii care depind separat de $x, y$ şi $z$ se găseşte :

$$V_c = \frac{N_A N_B}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty d\rho\, \rho^{-1/2} U_x^{(V)} U_y^{(V)} U_z^{(V)}$$

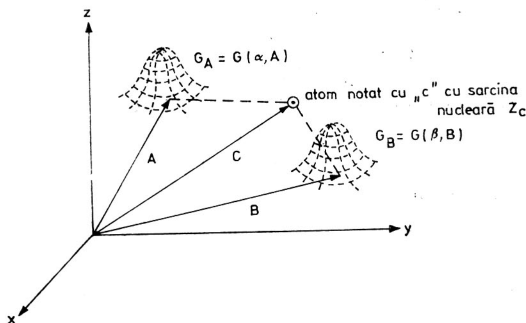



Fig. 5.7. — Calculul integralei de potenţial.

unde, dacă înlocuim pe $x, y$ sau $z$ cu $h$, iar momentele unghiulare $l$, $m$ sau $n(l', m'$ sau $n')$ cu $i(i')$, se poate scrie pentru $U_h^{(V)}$ :

$$U_h^{(V)} = \int_{-\infty}^{+\infty} dh \exp(-\rho h_C^2 - \alpha h_A^2 - \beta h_B^2) h_A^i h_B^{i'}$$

Acum vom aplica teorema produsului şi vom introduce corespunzător lui (5.45) următoarele definiţii :

$$\gamma = \alpha + \beta \qquad \theta = \gamma + \rho$$

$$K_h = \exp\left(-\frac{\alpha\beta}{\gamma}\overline{AB_h^2}\right) \qquad \Lambda_h = \exp\left(-\frac{\gamma\rho}{\theta}\overline{PC_h^2}\right)$$

$$P_h = (\alpha A_h + \beta B_h)/\gamma \qquad Q_h = (\gamma P_h + \rho C_h)/\theta$$

$$h_P = h - P_h \qquad h_Q = h - Q_h$$

$$K = K_x K_y K_z \qquad \Lambda = \Lambda_x \Lambda_y \Lambda_z$$

Integralele $U_h^{(V)}$ devin :

$$U_h^{(V)} = K_h \Lambda_h \int_{-\infty}^{+\infty} dh\, h_A^i h_B^{i'} \exp(-\theta h_Q^2) = K_h \Lambda_h J_h^{(V)}$$

iar pentru $V_c$ vom avea :

$$V_c = \frac{N_A N_B K}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\rho \Lambda(\rho) \rho^{-1/2} J_x J_y J_z$$

Să definim noua variabilă $t$ prin relația :

$$\rho = \frac{\gamma t^2}{1 - t^2}$$

sau

$$t^2 = \frac{\rho}{\theta} \tag{5.66}$$

Atunci :

$$dt = \frac{\gamma d\rho}{2\,\theta^{3/2}\,\rho^{1/2}}$$

și

$$\rho^{-1/2}\,d\rho = 2\gamma^{1/2}(1 - t^2)^{-3/2}\,dt$$

Urmează că :

$$V_c = \frac{2 N_A N_B K}{\gamma\sqrt{\pi}} \int_0^1 dt\, \Lambda(t^2) \left(\frac{\gamma}{1 - t^2}\right)^{3/2} J_x^{(V)} J_y^{(V)} J_z^{(V)} \tag{5.67}$$

Au fost propuse două metode de rezolvare. În prima (cea clasică) se rezolvă analitic integralele $J_x$, $J_y$, $J_z$. Conform relației (5.47), produsul $h_A^i h_B^i$ poate fi dezvoltat ca :

$$h_A^i h_B^i = \sum_{k_h=0}^{i+i'} f_{k_h}(ii'\overline{QA}_h \overline{QB}_h)\, h^{k_h}$$

unde :

$$f_{k_h}(ii'\overline{QA}_h \overline{QB}_h) = \sum_{\substack{j=0 \\ i+j'=k_h}}^{i} \sum_{j'=0}^{i'} \overline{QA}_h^{i-j}\, \overline{QB}^{i'-j'} \binom{i}{j}\binom{i'}{j'}$$

Acum vom introduce această expresie în $J_h^{(V)}$ :

$$J_h^{(V)} = \sum_{k_h=0}^{i+i'} f_{k_h} \int_{-\infty}^{+\infty} dh_Q h_Q^{k_h} \exp(-\theta h_Q^2)$$

Deoarece numai integralele pare sînt diferite de zero și apelînd la relația (5.53) vom scrie :

$$J_h^{(V)} = \sum_{k_h=0}^{(i+i')/2} f_{2k_h} \theta^{-(2k_h+1)/2} \frac{(2k_h - 1)!!}{2^{k_h}}$$

Utilizînd (5.66) se poate dovedi ușor că:

$$\overline{QA}_h = \overline{PA}_h - t^2\overline{PC}_h$$

$$\overline{QB}_h = \overline{PB}_h - t^2\overline{PC}_h$$

$$\theta = \frac{\rho}{t^2} = \frac{\gamma}{1 - t^2}$$

Acum vom avea:

$$\left(\frac{\gamma}{1 - t^2}\right)^{1/2} J_h^{(v)} = \sum_{k_h=0}^{(i+i')/2} \left(\frac{\gamma}{1 - t^2}\right)^{-k_h} \frac{(2k_h - 1)!!}{2^{k_h}} \times$$

$$\times \sum_{\substack{j=0 \\ j+j'=2k_h}}^{i} \sum_{j'=0}^{i'} \binom{i}{j}\binom{i'}{j'} (\overline{PA}_h - t^2\overline{PC}_h)^{i-j}(\overline{PB}_h - t^2\overline{PC}_h)^{i'-j'}$$

Și vom găsi pentru $V_c$ expresia:

$$V_c = \frac{2N_AN_BK}{\gamma\sqrt{\pi}} \sum_{k_x=0}^{(l+l')/2} \sum_{k_y=0}^{(m+m')/2} \sum_{k_z=0}^{(n+n')/2} \int_0^1 dt\, \Lambda(t) \times$$

$$\times \left(\frac{1 - t^2}{\gamma}\right)^{k_x+k_y+k_z} \frac{(2k_x - 1)!!}{2^{k_x}} \frac{(2k_y - 1)!!}{2^{k_y}} \frac{(2k_z - 1)!!}{2^{k_z}} \times$$

$$\times \left[ \sum_{\substack{j_x \\ j_x+j'_x=2k_x}}^{l} \sum_{j'_x}^{l'} \binom{l}{j_x}\binom{l'}{j'_x} (\overline{PA}_x - t^2\overline{PC}_x)^{l-j_x}(\overline{PB}_x - t^2\overline{PC}_x)^{l'-j'_x} + \right.$$

$$\left. + \sum_{j_y} \sum_{j'_y} + \ldots + \sum_{j_z} \sum_{j'_z} + \ldots \right] \tag{5.68}$$

Pentru comoditate putem scrie această expresie în funcție de puterile lui $t$ ca:

$$V_c = \frac{2N_AN_BK}{\gamma\sqrt{\pi}} \sum_{j=0}^{\lambda} C_jF_j(\gamma\overline{PC}^2) \tag{5.69}$$

unde:

$$F_j(\gamma\overline{PC}^2) = \int_0^1 \exp(-\gamma\overline{PC}^2t^2)t^{2j}\, dt$$

$$\lambda = l + l' + m + m' + n + n'$$

iar $C_j$ trebuie determinat după cum s-a arătat anterior. În tabelul 5.5 sînt date cîteva exemple.

*Tabelul 5.5*

Cîteva integrale de energie potențială

| $V_c =$ <br> $\left\langle G_A \left\| \frac{1}{r_c} \right\| G_B \right\rangle$ | α ; **A** <br> $l\ m\ n$ | β ; **B** <br> $l'\ m'\ n'$ | Valoarea integralei |
|---|---|---|---|
| $\left\langle s \left\| \frac{1}{r_c} \right\| s \right\rangle$ | 0 0 0 | 0 0 0 | $KN_AN_B\pi \frac{2}{\gamma} F_0(\gamma \overline{PC}^2)$ |
| $\left\langle x \left\| \frac{1}{r_c} \right\| s \right\rangle$ | 1 0 0 | 0 0 0 | $-KN_AN_B\pi \frac{2}{\gamma} \left[ \frac{\beta}{\gamma} \overline{AB}_x F_0(\gamma \overline{PC}^2) + \overline{PC}_x F_1(\gamma \overline{PC}^2) \right]$ |
| $\left\langle x \left\| \frac{1}{r_c} \right\| x \right\rangle$ | 1 0 0 | 1 0 0 | $KN_AN_B\pi \frac{2}{\gamma} \left[ \left( \frac{1}{2\gamma} - \frac{\alpha\beta}{\gamma^2} \overline{AB}_x^2 \right) F_0(\gamma \overline{PC}^2) - \right.$ <br> $\left. - \left( \frac{1}{2\gamma} + \frac{\alpha - \beta}{\gamma} \overline{AB}_x \overline{PC}_x \right) F_1(\gamma \overline{PC}^2) + \overline{PC}_x^2 F_2(\gamma \overline{PC}^2) \right]$ |
| $\left\langle x \left\| \frac{1}{r_c} \right\| y \right\rangle$ | 1 0 0 | 0 1 0 | $KN_AN_B\pi \frac{2}{\gamma} \left[ - \frac{\alpha\beta}{\gamma^2} \overline{AB}_x \overline{AB}_y F_0(\gamma \overline{PC}^2) + \right.$ <br> $+ \frac{\beta \overline{PC}_y \overline{AB}_x - \alpha \overline{PC}_x \overline{AB}_y}{\gamma} F_1(\gamma \overline{PC}^2) +$ <br> $\left. \overline{PC}_x \overline{PC}_y F_2(\gamma \overline{PC}^2) \right]$ |

*Funcția* $F_j(\gamma \overline{PC}^2)$ *poate fi calculată după cum urmează. Dacă*

$$F_m(W) = \int_0^1 \exp(-Wt^2) t^{2m}\, \mathrm{d}t \tag{5.70}$$

*prin substituții succesive de tipul* $u = \exp\ (-Wt^2)$ și $\mathrm{d}v = t^{2m}$, *găsim o formulare generală :*

$$F_m(W) = \frac{\exp(-W)}{2} \Gamma(m + 1/2) \sum_{i=0}^{\infty} \frac{W^i}{\Gamma(m + i + 3/2)} \tag{5.71}$$

*cu :*

$$F_\infty(W) = 0$$

$$F_m(0) = \frac{1}{2m + 1}$$

$$\frac{\mathrm{d}F_m(W)}{\mathrm{d}W} = -F_{m+1}(W)$$

*Pentru valori mari și mici ale lui W sînt disponibile expresii particulare:*

a) *Pentru valori mici W se poate dezvolta $F_m(W)$ în serii Taylor:*

$$F_m(W_0 + \Delta W) = F_m(W_0) + \left(\frac{\mathrm{d}F_m(W)}{\mathrm{d}W}\right)_{W_0}(W_0 + \Delta W) + \ldots$$

*și care pentru $W_0 = 0$ devine:*

$$F_m(W) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-W)^i}{i!(2m + 2i + 1)} \tag{5.72}$$

b) *Pentru valori mari W se scrie:*

$$F_m(W) = \int_0^{\infty} \exp(-Wt^2)t^{2m}\,\mathrm{d}t - \int_1^{\infty} \exp(-Wt^2)t^{2m}\,\mathrm{d}t =$$

$$= \frac{\Gamma(m + 1/2)}{2W^{m+1/2}} - \frac{1}{2W^{m+1/2}}\int_W^{\infty} \exp(-u)u^{m-1/2}\,\mathrm{d}u =$$

$$= \left(\frac{1}{2W^{m+1/2}}\right)[\Gamma(m + 1/2) - f_{\text{err}}(m + 1/2, W)] \tag{5.73}$$

*unde $f_{\text{err}}(a, W)$ este binecunoscuta funcție a erorilor și care poate fi evaluată ca o funcție continuă* [25]

$$f_{\text{err}}(a, W) = \int_W^{\infty} \exp(-u)u^{a-1}\,\mathrm{d}u =$$

$$= W^a \exp(-W)\left(\frac{1}{W+}\,\frac{1-a}{1+}\,\frac{1}{W+}\,\frac{2-a}{1+}\,\frac{2}{W+}\,\ldots\right)$$

c) *Pentru valori foarte mari W, deoarece:*

$$\lim_{W\to\infty} f_{\text{err}}(a, W) = 0$$

*se scrie:*

$$F_m(W) = \frac{\Gamma(m + 1/2)}{2W^{m+1/2}} = \frac{(2m-1)!!}{2^{m+1}}\,\frac{\sqrt{\pi}}{W^{m+1/2}} \tag{5.74}$$

*În practică se folosește un tabel al funcției $W^{m+1/2}F_m(W)$ calculate pentru cîteva valori ale lui m și W, după care prin interpolare se obțin valorile corespunzătoare $F_m$ pentru orice valoare particulară W. În tabelul 5.6 sînt prezentate cîteva exemple de evaluare a funcției $F_m(W)$.*

*Tabelul 5.6*

Exemplu de evaluare a funcţiei $F_m(W)$ [a]

| $m$ | $W$ | Metoda de calcul pentru $F_m(W)$ [b]: $W$ mic (5,72) | $W$ mare (5,73) | $W$ foarte mare [c] (5,74) |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1 | 0,74682(10) | 0,74549(25) | 0,88623(1) |
| | 2 | 0,59814(13) | 0,59711(14) | 0,62666(1) |
| | 3 | 0,50434(16) | 0,50419(11) | 0,51166(1) |
| | 4 | 0,44104(19) | 0,44101(9) | 0,44311(1) |
| | 5 | 0,39571(22) | 0,39571(8) | 0,39633(1) |
| | 6 | 0,36161(25) | 0,36161(7) | 0,36180(1) |
| | 15 | 0,22883(49) | 0,22883(5) | 0,22883(1) |
| 1 | 4 | 0,05284(19) | 0,05289(8) | 0,05539(1) |
| | 15 | 0,00763(49) | 0,00763(4) | 0,00763(1) |
| 2 | 4 | 0,01753(19) | 0,01774(8) | 0,02077(1) |
| | 15 | 0,00076(49) | 0,00076(5) | 0,00076(1) |

[a] Diferenţele între rezultatele obţinute folosind formulele corespunzînd lui $W$ mic şi $W$ mare se datoresc preciziei numerice.
[b] În paranteze se prezintă extinderea sumei după $i$, ceea ce stabilizează rezultatul.
[c] Nu se obţin rezultate precise sub $W = 8$.

*În literatură se găseşte un material bogat privind evaluarea funcţiei* $F_m(W)$ [26].

Pentru a evita această tratare lungă (care devine dificilă în cazul numerelor cuantice mari) şi evaluarea funcţiilor $F_m(W)$, poate fi folosită metoda cuadraturii în evaluarea integralelor. Să ne reîntoarcem la expresia anterioară dată pentru $V_c$ (5.67), în care se înlocuieşte $\sqrt{[\gamma/(1-t^2)]}\, J_h^{(V)}$ prin $I_h^{(V)}$ :

$$V_c = \frac{2N_A N_B K}{\gamma\sqrt{\pi}} \int_0^1 dt\, \Lambda(t^2) I_x^{(V)} I_y^{(V)} I_z^{(V)}$$

Produsul $I_x$, $I_y$, $I_z$ este un polinom de grad $\lambda$($\lambda$ este egal cu suma momentelor unghiulare ale funcţiilor gaussiene : $\lambda = l + l' + m + m' + n + n'$) în variabila $t^2$. Atunci :

$$I_x^{(V)} I_y^{(V)} I_z^{(V)} = P_\lambda(t^2)$$

Integrala după $\rho$ în expresia $V_c$ poate fi evaluată prin metoda cuadraturii a lui Rys[27]. Fie $t_a$ şi $w_a$ factorii de zero şi respectiv ponderea asociată polinomului $k$ al lui Rys (cu $k$ mai mare decît $\lambda/2$); în acest caz reiese că :

$$\int_0^1 P_\lambda(t^2)\, \Lambda(t^2)\, dt = \sum_{a=1}^{k} I_x^{(V)}(t_a) I_y^{(V)}(t_a) I_z^{(V)}(t_a)\, w_a \tag{5.75}$$

În final, integralele monodimensionale $I_h^{(V)}(t_a)$ sînt calculate prin metoda cuadraturii a lui Gauss-Hermite :

$$I_h^{(V)}(t_a) = \sum_{b=1}^{q} \left\{ \sqrt{\left[\frac{\sigma_b(1-t_a^2)}{\gamma}\right]} + \overline{QA_h} \right\}^i \left\{ \sqrt{\left[\frac{\sigma_b(1-t_a^2)}{\gamma}\right]} + \overline{QB_h} \right\}^{i'} \omega_b \tag{5.76}$$

unde $\sigma_b$ și $\omega_b$ reprezintă zeroul și ponderea asociată polinomului $q$ al lui Hermite (dacă $2q$ este mai mare decît $i + i'$). Se pare că această tehnică necesită un timp mai scurt de calcul decît cea care utilizează evaluarea funcției erorilor, în special pentru funcții care au momente unghiulare mari cum ar fi, de exemplu, funcția de tip gaussian $d$.

#### 5.2.2.8. Integralele de repulsie electronice

Forma generală a integralelor bielectronice folosind funcții de tip gaussian este dată de :

$$\mathscr{R} = \int_{-\infty}^{+\infty} G_A^*(\mathbf{r}_1) G_B^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} G_C(\mathbf{r}_2) G_D(\mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2 \tag{5.77}$$

În figura 5.8 sînt prezentate cele două variabile $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ și cele patru centre gaussiene **A, B, C, D** precum și termenul $r_{12}$ care este norma vectorului $\mathbf{r}_{12}$. Componentele carteziene ale acestor vectori sînt :

$$\mathbf{A} = \{A_x ; A_y ; A_z\}$$

$$\mathbf{B} = \{B_x ; B_y ; B_z\}$$

$$\mathbf{C} = \{C_x ; C_y ; C_z\}$$

$$\mathbf{D} = \{D_x ; D_y ; D_z\}$$

$$\mathbf{r}_1 = \{x_1 ; y_1 ; z_1\}$$

$$\mathbf{r}_2 = \{x_2 ; y_2 ; z_2\}$$

Să introducem următoarele convenții :

$$\mathbf{r}_A = \mathbf{r}_1 - \mathbf{A} = \{x_A ; y_A ; z_A\}$$
$$\mathbf{r}_B = \mathbf{r}_1 - \mathbf{B} = \{x_B ; y_B ; z_B\}$$
$$\mathbf{r}_C = \mathbf{r}_2 - \mathbf{C} = \{x_C ; y_C ; z_C\}$$
$$\mathbf{r}_D = \mathbf{r}_2 - \mathbf{D} = \{x_D ; y_D ; z_D\}$$
$$\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \{x_{12} ; y_{12} ; z_{12}$$

În concordanță cu teorema produsului (5.45), cele patru funcții gaussiene pot fi înlocuite prin două funcții noi:

$$\exp(-\alpha r_A^2)\exp(-\beta r_B^2) = K_1 \exp(-\varepsilon_1 r_P^2)$$

$$\exp(-\gamma r_C^2)\exp(-\delta r_D^2) = K_2 \exp(-\varepsilon_2 r_Q^2)$$

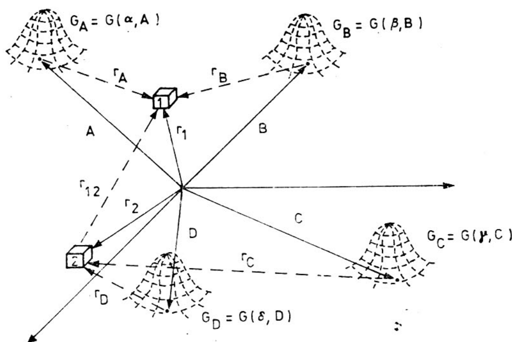



Fig. 5.8. — Definiția vectorială pentru evaluarea integralei bielectronice.

unde:

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta \qquad\qquad \varepsilon_2 = \gamma + \delta$$

$$K_1 = \exp\left(-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}\overline{AB}^2\right) \qquad K_2 = \exp\left(-\frac{\gamma\delta}{\gamma+\delta}\overline{CD}^2\right)$$

$$\mathbf{r_P} = \mathbf{r_1} - \mathbf{P} = \{x_P; y_P; z_P\} \qquad \mathbf{r_Q} = \mathbf{r_2} - \mathbf{Q} = \{x_Q; y_Q; z_Q\}$$

$$\mathbf{P} = (\alpha\mathbf{A} + \beta\mathbf{B})/(\alpha+\beta) \qquad \mathbf{Q} = (\gamma\mathbf{C} + \delta\mathbf{D})/(\gamma+\delta)$$

Conform relației (5.63) putem înlocui $1/r_{12}$ cu:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \exp(-r_{12}^2\rho)\rho^{-1/2}\,d\rho$$

Integrala de repulsie electronică devine:

$$\mathscr{R} = \frac{N_A N_B N_C N_D K_1 K_2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty d\rho\ \rho^{-1/2} U_x^{(R)} U_y^{(R)} U_z^{(R)} \tag{5.78}$$

unde $U_x^{(R)}$, $U_y^{(R)}$ şi $U_z^{(R)}$ sînt de forma:

$$U_h^{(R)} = \int dh_1 \int dh_2 h_A^{k_h} h_B^{l_h} h_C^{m_h} h_D^{n_h} \exp[-\rho(h_2 - h_1)^2] \times$$

$$\times \exp[-\varepsilon_1(h_1 - P_h)^2] \exp[-\varepsilon_2(h_2 - Q_h)^2] \quad (5.79)$$

Această expresie este folositoare în obţinerea clasică a valorii integrale. Dacă ne reamintim că:

$$h_2 - h_1 = (h_Q + Q_h) - (h_P + P_h) = h_Q - h_P - \overline{PQ_h}$$

Atunci:

$$U_h^{(R)} = \exp(-\rho \overline{PQ}_h^2) \int dh_1 h_A^{k_h} h_B^{l_h} \exp[-(\varepsilon_1 + \rho)h_P^2 - 2\rho \overline{PQ}_h h_P] \times$$

$$\times \int dh_2 h_C^{m_h} h_D^{n_h} \exp[-(\varepsilon_2 + \rho)h_Q^2 + 2\rho \overline{PQ}_h h_Q + 2p h_P h_Q] \quad (5.80)$$

Această integrală dublă poate fi rezolvată într-un mod similar cu acela utilizat în cazul integralelor de atracţie nucleară. De exemplu, pentru funcţii de tip $s(k_h = l_h = m_h = n_h = 0$ unde $h = x, y$ sau $z)$ se obţine:

$$U_h^{(R)}((ssss) = \exp(-\rho \overline{PQ}_h^2) \int dh_1 \exp\left[-(\varepsilon_1 + \rho)h_P^2 - 2\rho \overline{PQ}_h h_P + \right.$$

$$\left. + \frac{\rho^2(h_P + \overline{PQ}_h)^2}{\varepsilon_2 + \rho}\right] \times \int dZ \exp[-(\varepsilon_2 + \rho)Z^2]$$

unde $Z$ reprezintă $h_Q - \rho(h_P - \overline{PQ}_h)/(\varepsilon_2 + \rho)$. Integrala după $Z$ are soluţia: $\sqrt{\pi/(\varepsilon_2 + \rho)}$. O nouă substituţie similară cu ultima conduce la rezultatul final:

$$U_h^{(R)}(ssss) = \frac{\pi}{[\varepsilon_1\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\rho]^{1/2}} \exp\left[-\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2 \overline{PQ}_h^2 \rho}{\varepsilon_1\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\rho}\right]$$

Ţinînd seama de rezultatele pentru $U_x^{(R)}$, $U_y^{(R)}$ şi $U_z^{(R)}$ şi înlocuind $1 + [\rho(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]/\varepsilon_1\varepsilon_2$ cu $(1 - t^2)^{-1}$, se găseşte, conform relaţiei (5.70):

$$\left\langle ss \left| \frac{1}{r} \right| ss \right\rangle = \frac{2N_A N_B N_C N_D K_1 K_2 \pi^{5/2}}{\varepsilon_1\varepsilon_2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^{1/2}} F_0\left(\frac{\overline{PQ}^2 \varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}\right) \quad (5.81)$$

Celălalt tip de integrală de repulsie electronică poate fi de asemenea dedusă după cîteva operaţii algebrice.

Recent, a devenit evident că procedeul cuadraturii folosit în integrarea numerică [28] prezintă un real interes în calcularea rapidă a integralelor bielectronice care implică momente unghiulare mari [29]. Să revenim la ecuațiile (5.78) și (5.79):

$$\mathscr{R} = \frac{N_A N_B N_C N_D K_1 K_2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \mathrm{d}\rho \; \rho^{-1/2} \, U_x^{(R)} U_y^{(R)} U_z^{(R)}$$

Dacă se aplică de două ori teorema produsului gaussian și se introduc următoarele mărimi:

$$\eta_2 = \varepsilon_2 + \rho$$

$$\bar{h}_2 = \frac{\varepsilon_2 Q_h + \rho h_1}{\varepsilon_2 + \rho}$$

pentru termenul în $h_2$, și

$$\eta_1 = \varepsilon_1 + \frac{\varepsilon_2 \rho}{\varepsilon_2 + \rho}$$

$$\bar{h}_1 = \frac{\varepsilon_1 P_h + (\varepsilon_2 \rho/(\varepsilon_2 + \rho)) Q_h}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \rho/(\varepsilon_2 + \rho)}$$

pentru termenul în $h_1$, folosind notațiile:

$$\theta = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$$

$$v_h = \eta_1 (h_1 - \bar{h}_1)^2 + \eta_2 (h_2 - \bar{h}_2)^2$$

se poate scrie:

$$\mathscr{R} = \frac{N_A N_B N_C N_D K_1 K_2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \mathrm{d}\rho \; \rho^{-1/2} \exp\left( -\theta \overline{PC}^2 \frac{\rho}{\theta + \rho} \right) \times$$

$$\times \prod_{h=x,y,z} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}h_1 \, h_A^{k_h} h_B^{l_h} \int \mathrm{d}h_2 \, h_C^{m_h} h_D^{n_h} \exp(-v_h) \qquad (5.82)$$

Definind o nouă variabilă $t$ prin:

$$t^2 = \frac{\rho}{\theta + \rho}$$

se găsește

$$\mathscr{R} = \frac{2N_A N_B N_C N_D K_1 K_2}{\sqrt{\pi}\,\theta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^{3/2}} \int_0^1 dt \exp(-\theta \overline{PC}^2 t^2)\, I_x^{(R)} I_y^{(R)} I_z^{(R)} \qquad (5.83)$$

$$I_h^{(R)} = (\eta_1 \eta_2)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dh_1 h_A^{k_h} h_B^{l_h} \int_{-\infty}^{+\infty} dh_2 h_C^{m_h} h_D^{n_h} \exp[-v_h(t^2)] \qquad (5.84)$$

unde $\eta_1\eta_2 = \varepsilon_1\varepsilon_2/(1 - t^2)$. Astfel $I_h^{(R)}$ este un polinom par în $t$[30]. Această integrală poate fi calculată prin metoda cuadraturii lui Rys folosind :

$$P_L(t^2) = I_x^{(R)} I_y^{(R)} I_z^{(R)}$$

$$\mathscr{R} = \frac{2N_A N_B N_C N_D K_1 K_2}{\theta\sqrt{\pi}} \sum_{a=1}^{k} I_x^{(R)}(t_a) I_y^{(R)}(t_a) I_z^{(R)}(t_a)\, w_a \qquad (5.85)$$

unde $k > L/2$, iar $t_a$ și $w_a$ sînt respectiv zeroul și ponderea polinomului $k$ al lui Rys. Definind acum transformarea :

$$\Gamma(m_h n_h) = \sqrt{\eta_2} \int_{-\infty}^{+\infty} dh_2 h_C^{m_h} h_D^{n_h} \exp[-\eta_2(h_2 - \bar{h}_2)^2]$$

putem scrie după cîteva operații :

$$\Gamma(m_h n_h) = P_{10}^r r_{01}^s$$

unde :

$$P_{01} = \frac{(h_1 - \bar{h}_{m_h})\rho}{\eta_2}$$

și

$$P_{10} = \frac{(h_1 - \bar{h}_{n_h})\rho}{\eta_2}$$

cu :

$$\bar{h}_{m_h} = \frac{(\delta + \rho)C_h - \delta D_h}{\rho}$$

și

$$\bar{h}_{n_h} = \frac{(\gamma + \rho)D_h - \gamma C_h}{\rho}$$

După transformare, expresia generală este o combinație liniară simplă a polinoamelor $P_{10}$ și $P_{01}$ ridicate la puteri întregi. În acest caz integrala $I_h^{(R)}$ se reduce la o sumă de integrale de tipul :

$$\sqrt{\eta_1} \int_{-\infty}^{+\infty} dh_1 h_A^{k_h} h_B^{l_h} P_{10}^r P_{01}^s \exp[-\eta_1(h_1 - \bar{h}_1)^2]$$

Aceste integrale pot fi rezolvate prin metoda cuadraturii a lui Gauss-Hermite și conduc la valoarea lui $I_h^{(R)}$.

### 5.2.3. Cîteva caracteristici tehnice privind calcularea integralelor

Deoarece calcularea integralelor necesită un timp îndelungat de calcul, este foarte important să se acorde o atenție deosebită la scrierea programelor. Trebuie reținute două principii : primul se referă la evitarea repetării calculului unei valori, ca în cazul unui indice de tabel sau a unei operații aritmetice; cel de al doilea, strîns corelat cu primul, ne conduce la lucru în etaje. Toate integralele corespunzătoare funcțiilor de tip gaussian cu aceiași exponenți gaussieni trebuie să fie calculate în același timp. Acest proces se aplică totuși separat integralelor mono- și bielectronice. Astfel, toate integralele monoelectronice vor fi calculate odată; expresia generală este (vezi și 5.43) :

$$O_{pq} = \langle p | O_1 | q \rangle = \langle q | O_1 | p \rangle$$

Din motive de simetrie trebuie să calculăm doar $O_{pq}$ pentru care $q$ este mai mic sau egal cu $p$. Numărul integralelor este dat în acest caz de :

$$m_1 = \frac{m(m+1)}{2} \qquad (5.86)$$

unde $m$ reprezintă numărul de orbitale atomice.

Numărul de integrale bielectronice (vezi 5.44) crește mai rapid. Relațiile de simetrie ne permit să scriem :

$$\langle pq | rs \rangle = \langle qp | rs \rangle = \langle qp | sr \rangle = \langle pq | sr \rangle = \langle rs | pq \rangle$$

$$\langle rs | qp \rangle = \langle sr | qp \rangle = \langle sr | pq \rangle$$

și în acest caz numărul integralelor bielectronice este dat de :

$$m_2 = \frac{m_1(m_1+1)}{2} = \frac{1}{8}(m^4 + 2m^3 + 3m^2 + 2m) \qquad (5.87)$$

Odată cu creșterea lui $m$, memoria necesară crește foarte rapid. Deoarece numărul integralelor egale cu zero (sau mai mici decît o limită dată $\simeq$ $\simeq 10^{-8}$) crește și el rapid (vezi tabelul 5.7), este în general preferabilă stocarea în memorie într-o ordine arbitrară în locul celei în ordine canonică. În cele ce urmează vom indica memoria necesară în ambele cazuri.

Pentru ordinea canonică :

a) Se introduc în memorie toate integralele.

b) Integrala $\langle pq/rs \rangle$ se va găsi pe bandă în locul $k$ dacă :

$$k = \frac{a(a-1)}{2} + b \qquad \text{pentru} \quad a \geqslant b$$

*Tabelul 5.7*

Numărul de integrale bielectronice pentru cîteva molecule mici

| Molecula | Dimensiunea setului atomic de bază $m$ | Numărul integralelor bielectronice $m_2$ | Integrale nenule |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | 2 | 6 | 6(100%) |
| LiH | 6 | 231 | 83(36%) |
| $H_2O$ | 7 | 406 | 206(51%) |
| $H_2O_2$ | 12 | 3 081 | 1740(56%) |
| $CH_4$ | 17 | 11 781 | 9549(81%) |

unde :

$$a = \frac{p(p-1)}{2} + q \qquad \text{pentru } p \geqslant q \tag{5.88}$$

$$b = \frac{r(r-1)}{2} + s \qquad \text{pentru } r \geqslant s$$

Pentru ordinea arbitrară [31] :

a) Se introduc în memorie numai integralele diferite de zero.

b) Se atribuie o etichetă oricărei integrale. Pentru ușurința memorării vom asambla eticheta integralei într-un singur cuvînt, iar un alt cuvînt va fi utilizat pentru memorarea valorii integralei (ca o constantă de tip întreg).

| $p$ | $q$ | $r$ | $s$ | $10^8 * \langle pq \mid rs\rangle$ |
|---|---|---|---|---|

### 5.2.4. Integralele moleculare

Cînd dorim să schimbăm setul de bază, de exemplu, de la un set atomic la un set de bază molecular, conform cu :

$$\varphi_i = \sum_{p=1}^{m} C_{pi}\chi_p \tag{5.89}$$

va trebui să exprimăm integrala într-o nouă formă. Problema nu este complicată pentru integralele monoelectronice, care vor deveni :

$$(i \mid O_1 \mid j) = \sum_p \sum_q C_{pi}C_{qj}\langle p \mid O_1 \mid q\rangle \tag{5.90}$$

dar devine ceva mai dificilă pentru integralele bielectronice [32] :

$$(ij \mid kl) = \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s C_{pi}C_{qj}C_{rk}C_{sl}\,\langle pq \mid rs\rangle \tag{5.91}$$

De obicei vom efectua o dublă transformare ; mai întîi vom calcula așa numita transformare „pe jumătate" :

$$\langle pq \mid kl)\rangle = \sum_r \sum_s C_{rk}C_{sl}\,\langle pq \mid rs\rangle \tag{5.92}$$

și care devine apoi transformarea completă :

$$(ij \mid kl) = \sum_p \sum_q C_{pi}C_{qj}\langle pq \mid kl\rangle \tag{5.93}$$

Poate fi folosit următorul algoritm :

1) Se citeşte lista integralelor de bază şi numărul integralelor diferite de zero ($m_a$) este calculat pentru fiecare pereche $pq$; se observă că integrala $\langle pq/rs\rangle$ contribuie atît la $m_a$ cît şi la $m_b$ pentru $pq = rs$ ($a$ şi $b$ sînt, de fapt, numerele de ordonare asociate cu indicii pereche $pq$ şi $rs$ din ordonarea canonică; vezi 5.88).

Să presupunem că este posibilă memorarea simultană a $K$ integrale în memoria accesibilă direct şi sînt disponibile $N$ cuvinte în memoria centrală; putem astfel defini numerele întregi $\beta$ şi $\gamma$ :

$$\beta = \frac{N}{m_1} = \frac{2N}{m(m+1)}$$

$$\gamma = \frac{a_{max} - a_{min}}{\beta} + 1$$

unde $a_{max}$ este:

$$\sum_{a=a_{min}}^{a_{max}+1} m_a > K$$

2) Integralele sînt citite în unitatea centrală, identificate prin indicele pereche $pq$ (asamblat ca un întreg $a$ : vezi 5.88) şi distribuite într-un fişier corespunzător ($1 \to \gamma$) vezi figura 5.9). Cînd o înregistrare este completă, ea va fi scrisă într-un dispozitiv direct accesibil.

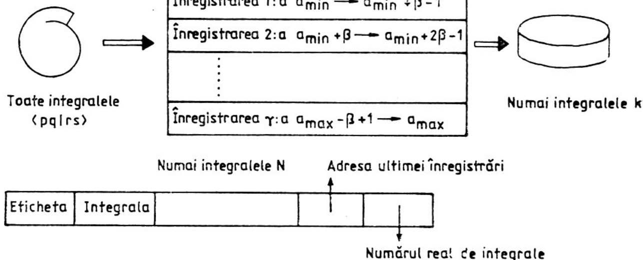
3) După gruparea integralelor în raport cu indicii pereche în domeniul $[a_{min}, a_{max}]$, le vom citi încă odată în unitatea centrală folosind o înlănţuire inversă în scopul colectării tuturor integralelor care aparţin aceluiaşi grup. Integralele sînt acum memorate în $\beta$ blocuri de indici cuprinşi între $a_{min}$ şi $a_{max}$; în fiecare bloc, integralele sînt ordonate în raport cu perechea de indici $rs$ (cu valoarea $b$ asociată; vezi (5.88)). Acum transformarea pe jumătate poate fi calculată ca un produs matriceal :

$$\langle pq|kl\rangle = (\ldots C'_{rk} \ldots)(\langle pq|\ldots\rangle\begin{pmatrix}\vdots\\ C_{sl}\\ \vdots\end{pmatrix}$$

Integralele diferite de zero sînt scrise într-un fişier secvenţial. Acest lucru se realizează de $\beta$ ori (odată pentru fiecare bloc) şi etapa 3 trebuie repetată de $\gamma$ ori (odată pentru fiecare revenire din memoria direct accesibilă) (vezi fig. 5.9).

4) Odată obţinută transformarea pe jumătate vom repeta întreaga procedură (etapele 1—3) pentru a calcula integralele $(ij/kl)$.

Acest proces necesită un minim de operaţii şi un timp minim de intrare/ieşire. El poate fi aplicat pe majoritatea calculatoarelor.



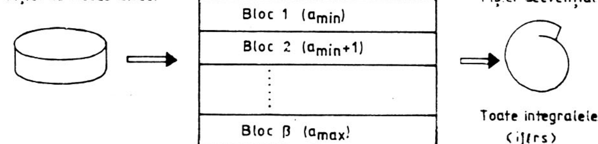




Fig. 5.9. — Strategia de calcul a integralelor moleculare bielectronice.

## 5.3. Metoda cîmpului selfconsistent

### 5.3.1. Problema cîmpului selfconsistent

Problema care se pune acum este aceea de a găsi o soluție explicită a ecuațiilor Hartee-Fock (vezi capitolul 4) prin dezvoltarea orbitalelor moleculare ($\varphi$) ca o combinație liniară de funcții atomice ($\chi$):

$$\varphi_i = \sum_p C_{pi} \chi_p$$

Trebuie să determinăm coeficienții (**C**) ai dezvoltării prin rezolvarea problemei de pseudovalori proprii (4.20) sau (4.28) și care reprezintă ecuațiile RHF [33], respectiv UHF [34]. În ambele cazuri expresia este de forma:

$$\sum_q \langle \chi_p | h^{\mathrm{HF}} | \chi_q \rangle C_{qi} = \sum_q \varepsilon_i \langle \chi_p | \chi_q \rangle C_{qi}$$

Sau, în notaţie matriceală :

$$\mathbf{h}^{HF}\mathbf{C} = \mathbf{SC\varepsilon} \tag{5.94}$$

Deoarece operatorul Hartree-Fock depinde de coeficienţii LCAO ($h^{HF} = h^{HF}(\mathbf{C})$), problema de valori proprii poate fi rezolvată numai printr-o metodă iterativă. Şi mai mult, ea necesită o iniţializare ($\mathbf{C}(0)$). Schematic procedeul cîmpului selfconsistent poate fi descris astfel :

Alegerea $\mathbf{C}(0)$→formarea $h^{HF}(\mathbf{C}(0))$→rezolvarea $h^{HF}(\mathbf{C}(0))\mathbf{C}(1) = \boldsymbol{\varepsilon}(1)\mathbf{SC}(1)$ → (5.95)

dacă $\mathbf{C}(1) \neq \mathbf{C}(0)$ se înlocuieşte $\mathbf{C}(0)$ cu $\mathbf{C}(1)$ şi se repetă operaţiile, iar în caz contrar se opreşte.

Deşi setul ecuaţiilor (5.94) nu poate fi rezolvat direct, există transformări care permit înlocuirea acestor ecuaţii printr-o altă problemă de pseudovalori proprii :

$$\mathbf{h}^{HF\perp}\mathbf{C}^{\perp} = \boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{C}^{\perp} \tag{5.96}$$

Ortonormalizarea canonică a lui Löwdin este unul din procedeele cel mai des utlizat [1] (vezi paragraful 5.1.5). Dacă $\mathbf{T}$ este o matrice unitară care diagonalizează matricea de acoperire $\mathbf{S}$ :

$$\mathbf{T}^{+}\mathbf{ST} = \mathbf{S}_0 \tag{5.97}$$

putem defini un nou set de coeficienţi LCAO ($\mathbf{C}^{\perp}$) corelaţi cu vechii coeficienţi ($\mathbf{C}$) printr-o matrice de transformare $\mathbf{V}$ :

$$\mathbf{C} = \mathbf{V}^{+}\mathbf{C}^{\perp} \tag{5.98}$$

unde :

$$\mathbf{V} = \mathbf{S}_0^{-1/2}\,\mathbf{T}^{+}$$

Prin introducerea relaţiei (5.98) în (5.94) şi înmulţirea la stînga cu $\mathbf{V}$ se obţine :

$$\mathbf{Vh}^{HF}\mathbf{V}^{+}\,\mathbf{C}^{\perp} = \boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{VSV}^{+}\mathbf{C}^{\perp} \tag{5.99}$$

Această relaţie este identică cu relaţia (5.96) dacă $\mathbf{VSV}^{+} = \mathbf{E}$ (matricea unitate) ceea ce conduce la :

$$\mathbf{h}^{HF\perp} = \mathbf{Vh}^{HF}\mathbf{V}^{+} \tag{5.100}$$

Rezultă că procedeul de ortonormalizare al lui Löwdin nu afectează valoarea aşteptată a energiei totale şi corespunde numai la transformarea vechiului set de bază atomic ($\chi$) într-un nou set ($\chi^{\perp}$) cu :

$$\chi^{\perp} = \chi\mathbf{V}^{+} \tag{5.101}$$

În concordanţă cu definiţia anterioară noul set de bază nu mai este de natură atomică, funcţiile $\chi^{\perp}$ fiind delocalizate pe întreaga moleculă. Chiar dacă matricea de acoperire între orbitalele $\chi$ este o matrice pătrată simetrică, noua matrice $\mathbf{S}(\mathbf{S}^{\perp})$ definită în cadrul orbitalelor $\chi^{\perp}$ devine matricea unitate. Într-un astfel de caz problema de pseudovalori proprii (5.96) poate fi rezolvată prin folosirea unui algoritm de diagonalizare obişnuit. În plus, ecuaţia (5.100) evită transformarea integralelor bielectronice într-un set de bază ortogonal; ambele matrice Hartree-Fock sînt corelate simplu printr-un produs matriceal dublu. În tabelul 5.8 sînt prezentate relaţiile care leagă cele două seturi $(\chi)$ şi $(\chi^{\perp})$.

*Tabelul 5.8*

**Corespondenţa dintre anumite mărimi exprimate în raport cu seturi de bază ortogonale şi neortogonale**

| | Set de bază neortogonal (de obicei set de bază atomic) | Set de bază ortogonal |
|---|---|---|
| Set de bază atomic (vector linie) | $\boldsymbol{\chi}$ | $\boldsymbol{\chi}^{\perp} = \boldsymbol{\chi}\mathbf{V}^{+}$ |
| Matricea de acoperire | $\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & & \neq 0 \\ & \ddots & \\ \neq 0 & & 1 \end{pmatrix}$ | $\mathbf{S}^{\perp} = \mathbf{V}\mathbf{S}\mathbf{V}^{+} = \mathbf{E}$ |
| Orbitale moleculare (vector linie) | $\boldsymbol{\varphi} = \boldsymbol{\chi}\mathbf{C}$ | $\boldsymbol{\varphi} = \boldsymbol{\chi}^{\perp}\mathbf{C}^{\perp}$ |
| Coecificienţi LCAO | $\mathbf{C} = \mathbf{V}^{+}\mathbf{C}^{\perp}$ | $\mathbf{C}^{\perp} = \mathbf{S}_0\mathbf{V}\mathbf{C} = \mathbf{V}\mathbf{S}\mathbf{C}$ |
| Matrice de densitate SCF* | $\mathbf{D} = \mathbf{C}\boldsymbol{\eta}\mathbf{C}^{+}$ | $\mathbf{R} = \mathbf{C}^{\perp}\boldsymbol{\eta}\mathbf{C}^{\perp +}$ |
| expresie generală | $\mathbf{D} = \mathbf{V}^{+}\mathbf{R}\mathbf{V}$ | $\mathbf{R} = \mathbf{S}_0\mathbf{V}\mathbf{D}\mathbf{V}^{+}\mathbf{S}_0 = \mathbf{V}\mathbf{S}\mathbf{D}\mathbf{S}\mathbf{V}^{+}$ |
| pentru orbitale ocupate | $\mathbf{D}_1 = \mathbf{C}\boldsymbol{\eta}_{oc}\mathbf{C}^{+}$ | $\mathbf{R}_1 = \mathbf{C}^{\perp}\boldsymbol{\eta}_{oc}\mathbf{C}^{\perp +}$ |
| pentru orbitale libere | $\mathbf{D}_2 = \mathbf{C}\boldsymbol{\eta}_{vac}\mathbf{C}^{+}$ | $\mathbf{R}_2 = \mathbf{C}^{\perp}\boldsymbol{\eta}_{vac}\mathbf{C}^{\perp +}$ |
| Condiţia de idempotenţă a proiectorilor | $\mathbf{D}_1 = \mathbf{D}_1\mathbf{S}\mathbf{D}_1$ | $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_1^2$ |
| | $\mathbf{D}_2 = \mathbf{D}_2\mathbf{S}\mathbf{D}_2$ | $\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_2^2$ |
| | $\mathbf{0} = \mathbf{D}_1\mathbf{S}\mathbf{D}_2 = \mathbf{D}_2\mathbf{S}\mathbf{D}_1$ | $\mathbf{0} = \mathbf{R}_1\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_2\mathbf{R}_1$ |
| | $\mathbf{S}^{-1} = \mathbf{D}_1 + \mathbf{D}_2$ | $\mathbf{E} = \mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2$ |
| | | $\mathrm{tr}(\mathbf{R}_1) = \mathrm{tr}(\boldsymbol{\eta}_{oc}) = n$ |
| | | $\mathrm{tr}(\mathbf{R}_2) = \mathrm{tr}(\boldsymbol{\eta}_{vac}) = m - n$ |
| Matricea Hartree-Fock | $\mathbf{h}^{HF}$ | $\mathbf{h}^{HF\perp} = \mathbf{V}\mathbf{h}^{HF}\mathbf{V}^{+}$ |
| Problema de pseudovalori proprii | $\mathbf{h}^{HF}\mathbf{C} = \boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{S}\mathbf{C}$ | $\mathbf{h}^{HF\perp}\mathbf{C}^{\perp} = \boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{C}^{\perp}$ |
| Condiţia de staţionaritate | $\mathbf{h}^{HF}\mathbf{D}\mathbf{S} - \mathbf{S}\mathbf{D}\mathbf{h}^{HF} = \mathbf{0}$ | $\mathbf{h}^{HF\perp}\mathbf{R} - \mathbf{R}\mathbf{h}^{HF\perp} = \mathbf{0}$ |
| Matricea de ortogonalizare | $\mathbf{T}^{+}\mathbf{S}\mathbf{T} = \mathbf{S}_0$ | |
| | $\mathbf{V} = \mathbf{S}_0^{-1/2}\mathbf{T}^{+} = (\mathbf{S}^{-1/2})^{+}$ | |
| | $\mathbf{V}\mathbf{V}^{+} = \mathbf{S}_0^{-1}$ | |
| | $\mathbf{V}^{+}\mathbf{V} = \mathbf{S}^{-1}$ | |

*) este o matrice pătrată diagonală. Termenii diagonali sînt 1 sau 0 după cum dorim să includem sau nu orbitalul corespunzător în matricea de densitate.

Este interesant de observat că matricele de densitate SCF au toate proprietățile proiectorilor cînd sînt exprimate în termenii unui set de bază ortogonal [35]. Astfel $\mathbf{R}_1$ (definit în tabelul 5.8) corespunde la un proiector în subspațiul orbitalelor ocupate, în timp ce $\mathbf{R}_2$ la un proiector în subspațiul orbitalelor virtuale. Acești proiectori sînt idempotenți ($\mathbf{R}_1^2 = \mathbf{R}_1$ și $\mathbf{R}_2^2 = \mathbf{R}_2$), subspațiile asociate nu se acoperă ($\mathbf{R}_1\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_2\mathbf{R}_1 = 0$) și sînt complementari ($\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2 = \mathbf{E}$, rezolvarea identității).

### 5.3.2. Relația dintre soluțiile RHF și UHF pentru sistemele strat-deschis

Putem utiliza formalismul proiectorilor pentru a găsi un mod de a corela soluția Hartree-Fock nerestrictivă cu cea restrictivă, acesta constînd în proiectarea soluției UHF în subspațiul corespunzător de tip restrictiv. Există cel puțin trei argumente în sprijinul acestui procedeu :

a) Nu există nici o garanție că poate fi găsită o funcție de undă UHF care să corespundă unei stări de spin pure (funcție proprie operatorilor $S^2$ și $S_z$). Pe de altă parte se știe că „un singur determinant Slater cu $n_\alpha$ electroni de spin $+\frac{1}{2}$ și $n_\beta$ electroni de spin $-\frac{1}{2}$, astfel că $n_\alpha \geqslant n_\beta$, reprezintă o stare de spin pură, dacă și numai dacă numărul orbitalelor dublu ocupate este egal cu $n_\beta$" [36]. Aceasta corespunde la o funcție de tip RHF, numărul cuantic asociat $S$ fiind egal cu $\frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta)$.

b) Este de asemenea mult mai simplu de efectuat un calcul de interacție configurațională dacă se dispune de un set unic de orbitale moleculare utilizat atît pentru electronii $\alpha$ cît și pentru cei $\beta$, care să corespundă unei funcții de undă asociate unei stări de spin pure.

c) Totuși, la nivelul aproximației SCF este mai folositoare efectuarea unui calcul de tip UHF decît unul RHF. Calculele UHF sînt în general recunoscute ca fiind mai bune în studierea suprafețelor de energie potențială a moleculelor în afara domeniului de echilibru [37]. Este bine cunoscut că un calcul de tip RHF disociază molecula în stări electronice greșite.

Din aceste motive să construim proiectorii pe subspațiile orbitalelor moleculare ocupate $\alpha$ și $\beta$ :

$$\mathbf{R}_\alpha = \mathbf{C}^\perp \boldsymbol{\eta}_\alpha \mathbf{C}^{\perp +}$$
$$\mathbf{R}_\beta = \mathbf{C}^\perp \boldsymbol{\eta}_\beta \mathbf{C}^{\perp +} \qquad (5.102)$$

unde $\boldsymbol{\eta}_\alpha$ și $\boldsymbol{\eta}_\beta$ sînt matrice diagonale pătrate. Toți termenii diagonali sînt 0 sau 1 după cum orbitalul corespunzător este ocupat de un electron cu spinul corect ($\alpha$ pentru $\boldsymbol{\eta}_\alpha$ și $\beta$ pentru $\boldsymbol{\eta}_\beta$) sau nu, de unde rezultă că $\mathbf{R}_\alpha$ este construit cu ajutorul orbitalelor ocupate $\alpha$, iar $\mathbf{R}_\beta$ cu cele $\beta$. Ținînd seama de (4.63), matricea de densitate de ordinul întîi exceptînd spinul este definită în calculul UHF prin :

$$\rho^{\mathrm{UHF}}(r_1 r_1') = \sum_{pq} \chi_p(r_1)(\mathbf{R}_\alpha + \mathbf{R}_\beta)_{pq} \chi_q^*(r_1')^+ \qquad (5.103)$$

Similar, pentru obținerea orbitalelor naturale putem găsi o matrice de transformare **U** care să diagonalizeze $\mathbf{R}_\alpha + \mathbf{R}_\beta$ :

$$\mathbf{U}^+(\mathbf{R}_\alpha + \mathbf{R}_\beta)\mathbf{U} = \boldsymbol{\eta}$$

unde $0 \leqslant \boldsymbol{\eta}_{ii} \leqslant 2$ și $\boldsymbol{\eta}_{ij} = 0$ pentru $i \neq j$. Astfel, se pare că putem defini un set nou de orbitale moleculare de bază prin :

$$\boldsymbol{\varphi}^{\mathrm{RHF}} = \boldsymbol{\chi}^{\perp}\mathbf{U} = \boldsymbol{\chi}\mathbf{V}^+\mathbf{U} = \boldsymbol{\chi}\mathbf{C}^{\mathrm{RHF}} \tag{5.104}$$

Această transformare nu modifică matricea de densitate de ordinul întîi :

$$\rho^{\mathrm{UHF}}(r_1 r_1') = \sum_{pq} \chi_p(\mathbf{C}^{\mathrm{RHF}}\boldsymbol{\eta}\mathbf{C}^{\mathrm{RHF}})_{pq}\chi_q^* \tag{5.105}$$

unde $\eta$ reprezintă numărul de ocupare asociat cu noile orbitale moleculare. Deși $\eta$ nu sînt numere întregi, valorile lor sînt de cele mai multe ori apropiate de zero, unu sau doi. Dacă rotunjim elementele diagonale ale matricei $\eta$ de $n_\beta$ ori la valoarea doi, de $n_\alpha - n_\beta$ ori la unu și $m - n_\alpha$ ori (dacă $m$ este numărul funcțiilor de bază utilizate) la zero, obținem o nouă funcție de undă de tip restrictiv. Energia totală asociată va fi întrucîtva mai mare în raport cu soluția UHF, iar determinantul Slater RHF pe care-l construim, depinde de care dintre orbitale sînt dublu ocupate, simplu ocupate sau libere.

### 5.3.3. Capacitatea de convergență a metodei SCF

Pînă acum nu ne-am ocupat de procesul de convergență în sine. Deși definit logic prin (5.95) nu întotdeauna poate fi ușor aplicat dar conduce, în mod normal, la un rezultat convergent pentru starea fundamentală electronică a moleculei. Totuși se poate întîmpla ca modificările survenite de la o iterație la alta privind orbitalele, să fie mari (de exemplu simetria orbitalelor ocupate, finale, poate fi diferită de aceea a orbitalelor inițiale). În plus, expresia (5.95) nu prezintă nici o garanție privind convergența.

Uneori metoda clasică Hartree-Fock nu conduce la convergență, rezultatele fiind divergente sau oscilante. Cu toate acestea, s-au făcut încercări de a asigura o descreștere a energiei cu viteze mici pînă la viteze mari de convergență [38–40].

Expunem în continuare ideile de bază din lucrările lui Seeger și Pople [39] și care reprezintă o generalizare a lucrării lui Millier și Saunders [40].

Începînd o iterație în metoda SCF (vezi 5.95) este de dorit să se caute spațiul complet de spin-orbitale pentru atingerea unei valori minime a energiei de-a lungul unei căi care conține punctul de plecare (aceasta este denumită de obicei, cercetare univariantă). Fiind date cîteva funcții de spin-orbitale de pornire în termenii unui set de bază atomic :

$$\boldsymbol{\varphi}^0 = \boldsymbol{\chi}\mathbf{C}^0 \tag{5.106}$$

putem construi matricea corespunzătoare Hartree-Fock ($\mathbf{h}^{HF}(\mathbf{C}^0)$). Această matrice poate fi exprimată în termenii setului de bază a spin-orbitalelor de încercare în locul celui atomic :

$$\mathbf{h}^{HF0}(\mathbf{C}^0) = \mathbf{C}^{0+}\mathbf{h}^{HF}(\mathbf{C}^0)\mathbf{C}^0 \tag{5.107}$$

și împărțită între orbitalele de spin ocupate (indice 1) și virtuale (indice 2)

$$\mathbf{h}^{HF0}(\mathbf{C}^0) = \begin{pmatrix} \mathbf{h}^0_{11} & \mathbf{h}^0_{12} \\ \mathbf{h}^0_{21} & \mathbf{h}^0_{22} \end{pmatrix}$$

Această împărțire ne permite să definim spin-orbitalele pseudocanonice (PCSO) ($\boldsymbol{\varphi}p$); dacă $\mathbf{Q}_1$ și $\mathbf{Q}_2$ sînt transformări unitare care diagonalizează $\mathbf{h}^0_{11}$ și respectiv $\mathbf{h}^0_{22}$ (cu valorile proprii $\boldsymbol{\varepsilon}_1$ și $\boldsymbol{\varepsilon}_2$), atunci :

$$\boldsymbol{\varphi}^p = \boldsymbol{\varphi}^0 \begin{pmatrix} \mathbf{Q}_1 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{Q}_2 \end{pmatrix} = \boldsymbol{\varphi}^0\mathbf{Q}$$

Matricea Hartree-Fock corespunzătoare devine :

$$\mathbf{h}^{HFp}(\mathbf{C}^0) = \mathbf{Q}'\mathbf{h}^0(\mathbf{C}^0)\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\varepsilon}_1 & \mathbf{A}^+ \\ \mathbf{A} & \boldsymbol{\varepsilon}_2 \end{pmatrix} = \boldsymbol{\varepsilon} + \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{A}^+ \\ \mathbf{A} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \tag{5.108}$$

unde :

$$\mathbf{A} = \mathbf{Q}_2^+\mathbf{h}^0_{21}\mathbf{Q}_1$$

Să aplicăm acum o transformare unitară $V(\lambda)$ asupra PCSO. S-a presupus că elementele acestei matrice variază cu un parametru adimensional, noul set de spin-orbitale fiind :

$$\boldsymbol{\varphi}(\lambda) = \boldsymbol{\varphi}^p\mathbf{V}(\lambda) \tag{5.109}$$

iar coeficienții LCAO asociați sînt dați de :

$$\mathbf{C}(\lambda) = \mathbf{C}^0\mathbf{Q}\mathbf{V}(\lambda) \tag{5.110}$$

Aceștia pot fi utilizați mai departe în rezolvarea ecuației de pseudovalori proprii (5.94) a etapei de iterație curentă. Problema care se pune este aceea de a selecta o matrice de transformare $\mathbf{V}(\lambda)$ corespunzătoare și care va fi generată de diagonalizarea unei matrice Hartree-Fock generale $\mathbf{h}^{HF}$ :

$$\mathbf{h}^{HF\lambda} = \boldsymbol{\varepsilon} + \lambda \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{J}^+ \\ \mathbf{J} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \tag{5.111}$$

Derivata corespunzătoare a energiei electronice în raport cu parametrul $\lambda$ este :

$$\left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\right)_{\lambda=0} = -\sum_i^{\text{oc}} \sum_k^{\text{vac}} \frac{J_{ki}A^+_{ki} + J^+_{ki}A_{ki}}{\varepsilon_k - \varepsilon_i} \tag{5.112}$$

Este de dorit o alegere mai generală a lui **J**, în locul lui **A**, și care să conțină un factor de pondere care depinde de separarea dintre orbitalele virtuale și cele ocupate ($\varepsilon_k - \varepsilon_i$), pentru a evita înlocuirea unui orbital ocupat cu unul virtual:

$$J_{ki} = A_{ki}\left(\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_i}{\Delta}\right)^q \qquad (5.113)$$

unde $\Delta$ asigură ca dimensiunea lui $J_{ki}$ să fie aceeași ca aceea a lui $A_{ki}$. În acest scop poate fi folosită o diferență de energie medie:

$$\Delta^q = \frac{\sum_i^{oc}\sum_k^{virt}(\varepsilon_k - \varepsilon_i)^q}{(m-n)n} \qquad (5.114)$$

unde $q$ este un parametru real și care poate fi ales pentru a optimiza valoarea medie a energiei; $m$ și $n$ reprezintă dimensiunea setului atomic de bază, respectiv numărul electronilor. Experiența a arătat că cele mai bune rezultate pentru energie se obțin cînd parametrul $q$ este foarte apropiat de zero.

Acest procedeu necesită numai 66% din numărul de iterații obișnuit, dar matricea Hartree-Fock trebuie evaluată de două ori pentru fiecare iterație.

### 5.3.4. Metoda extrapolării

În cazul în care procesul iterativ decurge în condiții bune, dar viteza convergenței este prea mică, este permisă încercarea unei metode de extrapolare, ce constă în a găsi o aproximație mai bună, plecînd de la rezultatele obținute în urma unui număr mic de iterații succesive. În mod curent sînt utilizate două scheme de extrapolare, care utilizează trei seturi de vectori sau matrice de densitate (notate cu $i-2$, $i-1$ și $i$) provenite de la două iterații succesive.

Prima metodă este metoda lui Ditken care presupune o descreștere geometrică a erorilor. Soluția extrapolată este dată de:

$$D_1(\text{ext}) = \frac{D_1(i)D_1(i-2) - D_1^2(i-1)}{D_1(i) - 2D_1(i-1) + D_1(i-2)} \qquad (5.115)$$

unde adunările și multiplicările sînt efectuate termen cu termen.

În a doua metodă se presupune că modificările matricei de densitate în cadrul procesului iterativ descriu o spirală într-un plan centrat în jurul soluției SCF. Să definim modificările matricei de densitate între două

iterații succesive prin următorii vectori (vezi fig. 5.10a)

$$\mathbf{V}_0 = D_1(i) - D_1(i-1)$$

$$\mathbf{V}_1 = D_1(i-1) - D_1(i-2) \qquad (5.116)$$

$$\mathbf{V}_2 = D_1(i-2) - D_1(i-3)$$

Înaintea efectuării extrapolării trebuie să ne asigurăm că cei trei vectori $\mathbf{V}_0$, $\mathbf{V}_1$ și $\mathbf{V}_2$ sînt aproape coplanari. Conform figurii 5.10 b unghiul $\psi$ dintre $\mathbf{V}_2$ și planul $\mathbf{V}_0$, $\mathbf{V}_1$ este dat de :

$$\cos\psi = \frac{|\mathbf{u}|}{|\mathbf{V}_2|} = \left[\frac{a^2(\mathbf{V}_0\cdot\mathbf{V}_0) + b^2(\mathbf{V}_1\cdot\mathbf{V}_1) + 2ab(\mathbf{V}_0\cdot\mathbf{V}_1)}{(\mathbf{V}_2\cdot\mathbf{V}_2)}\right]^{1/2} \qquad (5.117)$$

unde :

$$a = \frac{(\mathbf{V}_2\cdot\mathbf{V}_0)(\mathbf{V}_1\cdot\mathbf{V}_1) - (\mathbf{V}_0\cdot\mathbf{V}_1)(\mathbf{V}_1\cdot\mathbf{V}_2)}{(\mathbf{V}_0\cdot\mathbf{V}_0)(\mathbf{V}_1\cdot\mathbf{V}_1) - (\mathbf{V}_0\cdot\mathbf{V}_1)^2}$$

$$b = \frac{(\mathbf{V}_2\cdot\mathbf{V}_1)(\mathbf{V}_0\cdot\mathbf{V}_0) - (\mathbf{V}_0\cdot\mathbf{V}_1)(\mathbf{V}_0\cdot\mathbf{V}_2)}{(\mathbf{V}_0\cdot\mathbf{V}_0)(\mathbf{V}_1\cdot\mathbf{V}_1) - (\mathbf{V}_0\cdot\mathbf{V}_1)^2}$$

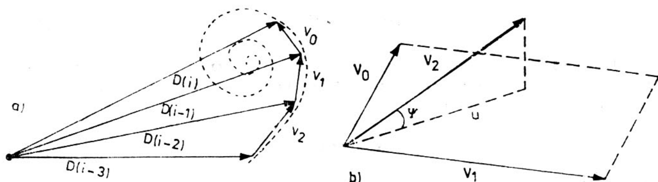



Fig. 5.10 — Convergența în spirală a matricei de densitate: (a) în spațiul matricei de densitate, și (b) în spațiul variațiilor matricei de densitate.

Pentru extrapolare se cere ca, de obicei, cos $\psi$ să fie mai mare decît 0,99. În acest caz soluția extrapolată este

$$D_1(\text{ext}) = \frac{\alpha D_1(i) + \beta D_1(i-1) + \gamma D_1(i-2)}{\alpha+\beta+\gamma} \qquad (5.118)$$

unde

$$\alpha = \mathbf{V}_1\cdot\mathbf{V}_1$$

$$\beta = -2\mathbf{V}_0\cdot\mathbf{V}_1$$

$$\gamma = \mathbf{V}_0\cdot\mathbf{V}_0$$

Această ultimă ecuaţie poate fi transformată într-o extrapolare pe patru puncte dacă vom înlocui parametrii $\alpha$, $\beta$ şi $\gamma$ prin alţii, definiţi ca:

$$\alpha = a, \qquad \beta = b \qquad \text{şi } \gamma = -1$$

unde $a$ şi $b$ sînt aceiaşi ca în ecuaţia (5.117).

Deşi aceste scheme de extrapolare pot fi de un real folos, ele nu pot fi aplicate cînd ne găsim foarte departe de soluţiile exacte.

### 5.3.5. Transformarea orbitalelor corespunzătoare

Pentru calculele care implică un set de bază minim, metoda Hückel generalizată oferă de cele mai multe ori un set suficient de precis de vectori de pornire. În astfel de cazuri este de aşteptat să nu avem dificultăţi în ceea ce priveşte convergenţa procesului, dificultăţi care apar la utilizarea unui set de bază mare cum ar fi un set de valenţă scindat, dublu zeta sau polarizat. O soluţie adoptată [42] în depăşirea acestor dificultăţi a fost aceea de a exprima funcţia de undă obţinută prima dată prin utilizarea unui set de bază minim, printr-un set mai mare de funcţii atomice pe care dorim să le folosim. Să presupunem că este cunoscută funcţia de undă a sistemului studiat pentru o bază mică ($\chi^s$), orbitalele moleculare ocupate asociate ($\varphi_1^s$) fiind:

$$\boldsymbol{\varphi}_1^s = \boldsymbol{\chi}^s \mathbf{C}_1^s \tag{5.119}$$

Cum se poate genera un set nou de orbitale ($\boldsymbol{\varphi}_1^l$) în termenii unui set de bază atomic mai mare ($\boldsymbol{\chi}^l$)? Aceasta se poate realiza prin maximizarea acoperirii între cele două seturi:

$$\boldsymbol{\varphi}_1^l = \boldsymbol{\chi}^l \mathbf{C}_1^l \tag{5.120}$$

astfel că:

$$\langle \boldsymbol{\varphi}_1^s | \boldsymbol{\varphi}_1^l \rangle$$

să fie cît mai mare posibil.

Setul de bază ortonormat care corespunde la $\boldsymbol{\chi}^l$ este:

$$\boldsymbol{\chi}^{l\perp} = \boldsymbol{\chi}^l (\mathbf{V}^l)^+$$

Acoperirea sa cu setul de orbitale moleculare ocupate este:

$$\mathbf{P} = \langle \boldsymbol{\varphi}_1^s | \boldsymbol{\chi}^{l\perp} \rangle = (\mathbf{C}_1^s)^+ \langle \boldsymbol{\chi}^s | \boldsymbol{\chi}^l \rangle (\mathbf{V}^l)^+ \tag{5.121}$$

Fie $\mathbf{U}$ vectorii proprii ortonormaţi ai matricei hermitice $\mathbf{P}^+\mathbf{P}$:

$$(\mathbf{P}^+\mathbf{P})\mathbf{U} = \mathbf{U}\boldsymbol{\lambda} \tag{5.122}$$

Vectorii proprii care corespund la valori proprii $\lambda$ egale cu zero, aparţin spaţiului acoperit de orbitale virtuale, ceilalţi aparţinînd spaţiului acoperit de orbitalele ocupate. Fie $\mathbf{U}_1$ partea din $\mathbf{U}$ care conţine aceşti ultimi vectori proprii. Această matrice nu este decît matricea coeficienţilor LCAO pe care dorim să-i obţinem exprimaţi în setul de bază ortonormat $(\chi^{l\perp})$. În acest caz găsim :

$$\mathbf{C}_1^l = (\mathbf{V}^l)^+\mathbf{U}_1 \tag{5.123}$$

ceea ce conduce la evaluarea expresiei (5.120).

### 5.3.6. Privire generală asupra schemei logice a metodei SCF

În figura 5.11 este prezentată organigrama unui program SCF. Mai întîi este calculată matricea de ortogonalizare ($\mathbf{V}$) a lui Löwdin după care trebuie să fie generat un set de vectori de pornire; pentru aceasta fie că se efectuează un calcul de tip Hückel prin care se construieşte şi diagonalizează o matrice Hartree-Fock aproximativă (uneori această matrice este înlocuită cu matricea hamiltonianului corpului atomic, dar rezultatele sînt slabe), fie că se caută orbitalele corespunzătoare din funcţia de undă obţinută într-un alt cadru (adică folosind un set de orbitale minim), fie că se folosesc vectorii de încercare corespunzători, de exemplu, orbitalele moleculare obţinute într-un calcul anterior pentru o geometrie puţin diferită. Următoarea etapă constă în a opta între un calcul de tip strat-închis sau deschis corespunzător vectorilor de ocupare $\boldsymbol{\eta}_\alpha$ şi $\boldsymbol{\eta}_\beta$; apoi sînt calculate matricele de densitate şi se începe calculul SCF propriu-zis.

După evaluarea matricei Hartree-Fock se poate, dacă se cere, efectua o cercetare univariantă în cadrul spin-orbitalelor pseudocanonice, în scopul îmbunătăţirii matricelor de densitate curente. Se efectuează iteraţia şi este calculată energia totală. La sfîrşitul fiecărei iteraţii se verifică dacă este atins pragul de convergenţă prin compararea energiei totale obţinute în iteraţia curentă cu cea obţinută într-o iteraţie anterioară. Această verificare evită în acelaşi timp şi propagarea unei soluţii divergente. Decizia privind convergenţa în sine este în general luată prin compararea ultimelor două matrice de densitate :

$$\frac{\sum_p \sum_{q\leqslant p} [D_{pq}(i) - D_{pq}(i-1)]^2}{m(m-1)/2} = \text{r.m.s.} \leqslant \varepsilon^2 \tag{5.124}$$

De notat că în blocul matricelor de densitate pot fi comparate matricele coeficienţilor; în acest caz trebuie să ne asigurăm că ambele seturi de vectori $-C(i-1)$ şi $C(i)$ — au aceeaşi fază relativă. Semnul relativ al vectorilor obţinuţi în iteraţii succesive poate fi întîmplător, dar aceasta nu afectează funcţia de undă sau matricele de densitate. Astfel, media

pătratică reziduală (r.m.s.*) trebuie să fie mai mică decît o limită dată ($\varepsilon^2$). Acest criteriu asigură atît staţionaritatea energiei cît şi pe cea a matricei de densitate (fapt important cînd dorim evaluarea altor proprietăţi moleculare). Dacă inegalitatea (5.124) nu este satisfăcută procesul de iteraţie trebuie să continue, dar înainte de a începe o nouă etapă se verifică de obicei dacă a fost atins sau nu numărul maxim de iteraţii. În final, se poate efectua o extrapolare dacă există suficiente matrice de densitate (de la ultima extrapolare) şi dacă procesul de convergenţă decurge corespunzător.

### 5.3.7. Orbitalele SCF şi localizabilitatea lor

După efectuarea calculului SCF dispunem de orbitale moleculare, ca soluţii ale ecuaţiei (5.94) şi care sînt cunoscute sub denumirea de orbitale canonice. Totuşi trebuie reamintit că forma generală a ecuaţiilor Hartree-Fock este dată de (5.14), adică :

$$h^{HF}\mathbf{\Phi} = \mathbf{\Phi}\boldsymbol{\varepsilon}$$

sau

$$h^{HF}\varphi_i = \sum_j \varepsilon_{ijj}\varphi \tag{5.125}$$

unde $\varepsilon$ este matricea multiplicatorilor Lagrange, introdusă pentru a asigura ortogonalitatea în timpul procesului de extremizare.

Să definim o matrice unitară de transformare $\mathbf{T}$ astfel ca :

$$\mathbf{\Phi} = \boldsymbol{\theta}\mathbf{T} \tag{5.126}$$

Atunci :

$$h^{HF}\boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{\theta}\mathbf{T}\boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{T}^{+} = \boldsymbol{\theta}\boldsymbol{\varepsilon}' \tag{5.127}$$

Există deci o infinitate de soluţii care diferă numai printr-o transformare unitară. Dacă trebuie să determinăm $n$ orbitale, există $n^2$ multiplicatori Lagrange, ortonormalitatea introduce $n(n-1)/2$ condiţii, conducînd la $n(n-1)/2$ valori arbitrare. Dacă vom anula parametrii rămaşi, vom suprima elementele nediagonale şi vom avea, unic definit, sistemul de ecuaţii în forma sa canonică (4.17); acesta conduce la o reprezentare orbitală canonică de un interes particular deoarece soluţia sa se obţine prin algoritmul bine cunoscut de diagonalizare. Acum este interesant să considerăm modul în care pot fi obţinute orbitale localizate pe legături chimice, pe perechi neparticipante şi pe corpuri atomice, mai curînd decît orbitale canonice delocalizate, deoarece primele sînt mai apropiate de intuiţia chimică. O bună alegere a multiplicatorilor Lagrange rămaşi ar conduce la aceste orbitale, dar din păcate o astfel de alegere apriori este dificilă.

* Residual mean square.

Pornire

**Matricea de ortogonalizare Löwdin**

$$T^{+}ST = S_0$$

$$V = S_0^{-1/2}T^{+}$$

?

**Alegerea vectorilor de pornire**

Se construiește $h^{HF}$ (încercare)

$C^{\perp}(Vh^{HF}V^{+})C^{\perp} = \epsilon$

$C = V^{+}C^{\perp}$

$P = (C_1^S)^{+}\langle\chi^S|\chi\rangle V^{+}$

$U^{+}P^{+}PU = \lambda$

$C = V^{+}U$

Citește matricea coeficienților

strat închis RHF ? strat deschis UHF

**Decide între stratul închis și stratul deschis**

$D = C\eta C^{+}$

$D_\alpha = C\eta_\alpha C^{+}$ | $D_\beta = C\eta_\beta C^{+}$

**Procedeul SCF prima iterație:**

Construiește $h^{HF}(D)$

Construiește $h_\alpha^{HF}(D_\alpha D_\beta)$ | Construiește $h_\beta^{HF}(D_\alpha D_\beta)$

Dacă se cere, execută o alegere a spin orbitalelor pseudocanonice

$h^{HF} = Vh^{HF}V^{+}$

$C^{\perp +}h^{HF\perp}C^{\perp} = \epsilon$

$C = V^{+}C^{\perp}$

$D = C\eta C^{+}$

$\epsilon_e = \frac{1}{2}\sum_{pq}(h_{pq}^N + h_{pq}^{HF})D_{pq}$

$\epsilon_{tot} = \epsilon_e + \epsilon_n$

$h_\alpha^{HF} = Vh_\alpha^{HF}V^{+}$ | $h_\beta^{HF\perp} = Vh_\beta^{HF}V^{+}$

$C_\alpha^{\perp +}h_\alpha^{HF\perp}C_\alpha^{\perp} = \epsilon_\alpha$ | $C_\beta^{\perp +}h_\beta^{HF\perp}C_\beta^{\perp} = \epsilon_\beta$

$C_\alpha = V^{+}C_\alpha^{\perp}$ | $C_\beta = V^{+}C_\beta^{\perp}$

$D_\alpha = C_\alpha\eta_\alpha C_\alpha^{+}$ | $D_\beta = C_\beta\eta_\beta C_\beta^{+}$

$\epsilon_{e\alpha} = \frac{1}{2}\sum_{pq}(h_{pq}^N + h_{\alpha pq}^{HF})D_{\alpha pq}$ | $\epsilon_{e\beta} = \frac{1}{2}\sum_{pq}(h_{pq}^N + h_{\beta pq}^{HF})D_{\beta pq}$

$\epsilon_{tot} = \epsilon_{e\alpha} + \epsilon_{e\beta} + \epsilon_n$

**Sfîrșitul iterațiilor sau continuare?**

S-a atins convergența ($\Delta\epsilon_e$ and $\Delta D$)?

S-a atins numărul maxim de iterații?

Trebuie efectuat un procedeu de extrapolare?

? → Sfîrșit

? →

$U^{+}(VS^{+}D_1SV^{+})U = n$

$C^{RHF} = V^{+}U$

Sfîrșit

Fig. 5.11. — Schema logică a metodei SCF.

Singura modalitate constă în revenirea la relația (5.127) pentru a încerca să se găsească o matrice de transformare **T** adecvată, care va fi aplicată orbitalelor canonice obținute anterior. Orbitalele localizate **θ** pot fi obținute cu ajutorul relației :

$$\boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{\Phi}\mathbf{T} \tag{5.128}$$

iar **T** trebuie să fie evaluată în raport cu un anumit criteriu fizic.

### 5.3.8. Criterii de localizare

Aceste criterii pot fi obținute datorită invarianței proprietăților fizice la transformările unitare ale orbitalelor moleculare, fapt ce poate fi ușor arătat deoarece orice proprietate monoelectronică se obține cu ajutorul relației :

$$\langle G\rangle = \sum_i \langle \varphi_i | G_{op} | \varphi_i\rangle$$

$$\theta_i = \sum_j T_{ij}\varphi_j$$

Atunci :

$$\sum_i \langle \theta_i | G_{op} | \theta_i\rangle = \sum_k \sum_l \sum_i T^*_{ik} T_{il} \langle \varphi_k | G_{op} | \varphi_l\rangle$$

Deoarece $T$ este o transformare unitară :

$$\sum_i T^*_{ik} T_{ip} = \delta_{kl}$$

și

$$\sum_i \langle \theta_i | G_{op} | \theta_i\rangle = \sum_k \sum_l \delta_{kl} \langle \varphi_k | G_{op} | \varphi_l\rangle = \sum \langle \varphi_l | G_{op} | \varphi_l\rangle = \langle G\rangle$$

Această demonstrație poate fi ușor extinsă la proprietățile bielectronice și deci și la cele energetice (vezi paragraful 4.2). Trebuie remarcat că deși global proprietatea rămîne invariantă, componentele sale orbitale variază depinzînd de natura lui $T$. De exemplu, densitatea electronică totală, adică suma densităților orbitale, este invariantă, dar aceste densități orbitale se pot modifica considerabil în funcție de tipul orbitalului considerat. Această variație ne va permite să definim cîteva criterii de localizare. Pot fi distinse două tipuri de astfel de criterii de localizare :

a) Criterii interne, care autodefinesc orbitalele în sensul că utilizatorul nu este nevoit să predefinească natura orbitalelor pe care dorește să le obțină.

b) Criterii externe, care necesită intervenția utilizatorului în sensul că trebuie să definească corespondența dintre orbitale și regiunile din spațiu unde dorește să le localizeze (adică în principal perechile de atomi legați).

Vom rezuma cîteva din aceste criterii, care diferă prin funcția lor de localizare dar conduc la rezultate similare.

#### 5.3.8.1. Criteriul intern Edminston-Ruedenberg [43]

O bună localizare a orbitalelor implică, de asemenea, o creștere a repulsiei dintre cei doi electroni asociați cu aceste orbitale, deoarece electronii ar trebui „să se apropie mai mult unul de celălalt". Astfel putem defini o funcție de localizare $J$ care trebuie maximizată.

$$J = \sum_i J_{ii} \tag{5.129}$$

Aici proprietatea invariantă este energia bielectronică:

$$E_2 = \sum_i J_{ii} + \sum_i \sum_{j \neq i} (2J_{ij} - K_{ij}) \tag{5.130}$$

Deoarece prima sumă trebuie maximizată, cea de a doua va fi minimizată, adică vom încerca să obținem cea mai bună separare între orbitale.

Cea mai importantă problemă referitoare la acest criteriu este utilizarea multor integrale bielectronice exprimate în setul de bază molecular, ceea ce necesită un timp îndelungat (vezi paragraful 5.2.4).

#### 5.3.8.2. Criteriul intern von Niessen [44]

Urmînd ideea lui Ruedenberg prin care se afirmă că cel mai bun criteriu ar fi de natură bielectronică, von Niessen propune înlocuirea operatorului $r_{12}^{-1}$ utilizat în procedeul Edminston-Ruedenberg cu o funcție $\delta$. Aceasta conduce la definirea integralelor de acoperire a sarcinilor $[i^2j^2]$:

$$[i^2j^2] = \int \theta_i^2(x)\theta_j^2(x)\,\mathrm{d}x \tag{5.131}$$

O localizare bună va fi atinsă prin minimizarea acoperirii sarcinilor dintre perechi, sau cu alte cuvinte maximizarea acoperirii sarcinii unui orbital, cu el însuși. Proprietatea invariantă va fi în acest caz densitatea electronică, sau și mai bine pătratul ei. Într-adevăr:

$$\rho^2(x) = \sum_i \sum_j \theta_i^2(x)\theta_j^2(x) \tag{5.132}$$

$$\int \rho^2(x)\,\mathrm{d}x = \sum_i \sum_j [i^2j^2] = \sum_i [i^2i^2] + \sum_i \sum_{j \neq i} [i^2j^2] \tag{5.133}$$

Cea de-a doua sumă constituie funcția de localizare care trebuie minimizată și în consecință prima sumă trebuie maximizată. Această metodă introduce un nou tip de integrală care trebuie evaluată.

### 5.3.8.3. Criteriul intern Boys [45]

Inițial, pentru a găsi o funcție de localizare, în această metodă se utiliza invarianța centrului de greutate a sarcinilor negative. Astfel:

$$\langle G_e \rangle = \sum_i \langle \theta_i | r | \theta_i \rangle \tag{5.134}$$

unde $\langle \theta_i | r | \theta_i \rangle$ sînt componentele momentului de dipol electronic și sînt numite „centroizi de sarcină". Prima idee a lui Boys a fost să separe pe cît posibil acești centroizi de sarcină. Apoi, urmînd ideea lui Ruedenberg, introduce operatorul bielectronic $r_{12}^2$ și propune minimizarea lui:

$$L = \sum_i \langle \theta_i^2 | r_{12}^2 | \theta_i^2 \rangle \tag{5.135}$$

Deoarece:

$$\bar{r}_{12}^2 = \bar{r}_1^2 + \bar{r}_2^2 - 2\bar{r}_1\bar{r}_2$$

Se găsește că:

$$L = \sum_i 2(\langle \theta_i | r^2 | \theta_i \rangle - \langle \theta_i | r | \theta_i \rangle^2) \tag{5.136}$$

Deoarece prima sumă este invariantă, minimizarea lui $L$ presupune maximizarea celei de a doua sume care se referă la centroizii de sarcină definiți anterior.

### 5.3.8.4. Criteriul extern Magnasco-Perico [46]

Acesta va fi singurul criteriu extern analizat în această carte. Asemănător cu toate criteriile externe, acest criteriu se oprește asupra aproximației LCAO și mai precis asupra invarianței analizei de populație Mulliken. Într-adevăr:

$$\sum_i \sum_p \sum_q 2C_{ip}C_{iq}S_{pq} = 2n \tag{5.137}$$

sau

$$\sum_i \sum_{\mathrm{A}} \sum_{\mathrm{B}} P_{\mathrm{AB}}^i = 2n \tag{5.138}$$

unde

$$P_{\mathrm{AB}}^i = \sum_p^{\in \mathrm{A}} \sum_q^{\in \mathrm{B}} 2C_{ip}C_{iq}S_{pq} \tag{5.139}$$

Contribuția totală este invariantă, dar $P_{\mathrm{AB}}^i$ și orice subset al său, este supus variațiilor. Mai întîi, conduși de intuiția chimică, să definim cîteva subspații moleculare corespunzătoare legăturilor, perechilor neparticipante și corpurilor atomice și să asociem acestor subspații un set $\gamma$ de orbitale atomice corespunzătoare (adică orbitalele atomice $1s$ pentru

corpurile atomice, orbitalele atomice de valență pentru perechi de atomi legați, orbitalele de valență pentru o pereche neparticipantă).

Fiecărui subspațiu îi vom asocia un orbital molecular și fiecărui set $\gamma$ o „populație locală" $P_i$ astfel ca:

$$P_i = \sum_p^{\in\gamma} \sum_q^{\in\gamma} 2C_{ip}C_{iq}S_{pq} \tag{5.140}$$

Funcția de localizare este pur și simplu:

$$P = \sum_i P_i \tag{5.141}$$

și trebuie să fie maximizată, sau cu alte cuvinte, trebuie să asociem populației locale a unui orbital cîți mai mulți electroni posibili.

#### 5.3.8.5. Procedeul de localizare

Ceea ce rămîne de explicat este modelul în care, plecînd de la orbitale canonice și fixîndu-ne pe un procedeu de localizare, putem obține matricea de transformare **T**. Deoarece această matrice are dimensiunea setului de orbitale moleculare, vom încerca să o punem într-o formă cît mai simplă. Modul cel mai simplu de tratare este de a transforma numai două orbitale și de a le face să satisfacă criteriul ales. După aceea putem repeta această transformare pentru toate perechile posibile de orbitale, pînă cînd funcția de localizare atinge un punct de extrem.

Să luăm două orbitale $a$ și $b$ care aparțin setului de $n$ orbitale $\{\varphi\}$ și să efectuăm o rotație cu un unghi $\alpha$ definit prin criteriul ales:

$$\{\varphi\} = (\varphi_1\varphi_2 \ldots \varphi_a \ldots \varphi_b \ldots \varphi_n)$$

și:

$$\begin{aligned} \theta_a &= \varphi_a \cos\alpha + \varphi_b \sin\alpha \\ \theta_b &= -\varphi_a \sin\alpha + \varphi_b \cos\alpha \end{aligned} \tag{5.142}$$

După acest proces elementar vom avea:

$$(\varphi_1 \ldots \varphi_2 \ldots \theta_a \ldots \theta_b \ldots \varphi_n) = (\varphi_1 \ldots \varphi_a \ldots \varphi_b \ldots \varphi_n) \times$$

$$\times \begin{bmatrix} 1 & & & & \\ & 1 & & & 0 \\ & & 1 & & \\ a \ldots\ldots & & (\cos\alpha) & \ldots & (\sin\alpha) \\ & 0 & & 1 & \\ b \ldots\ldots & & (\sin\alpha) & \ldots & (\cos\alpha) \\ & & & & 1 \\ & & & & & 1 \end{bmatrix}$$

Acest procedeu este repetat iterativ pînă la stabilirea funcţiei de localizare. Astfel matricea de transformare finală este produsul tuturor transformărilor elementare realizate înaintea convergenţei. Vom arăta pe scurt obţinerea unghiului de rotaţie, folosind ca exemplu procedeul Boys :

$$L_{\text{init}} = \langle \varphi_a | r | \varphi_a \rangle^2 + \langle \varphi_b | r | \varphi_b \rangle^2 + \text{constant}$$

$$L_{\text{fin}} = \langle \theta_a | r | \theta_a \rangle^2 + \langle \theta_b | r | \theta_b \rangle^2 + \text{constant} =$$

$$= \langle \cos\, \alpha\varphi_a + \sin\, \alpha\varphi_b | r | \cos\, \alpha\varphi_a + \sin\, \alpha\varphi_b \rangle^2 +$$

$$+ \langle -\sin\, \alpha\, \varphi_a + \cos\, \alpha\varphi_b | r | -\sin\, \alpha\varphi_a + \cos\, \alpha\varphi_b \rangle^2 + \text{constant}$$

Notînd cu :

$$R_a = \langle \varphi_a | r | \varphi_a \rangle$$

$$R_b = \langle \varphi_b | r | \varphi_b \rangle$$

$$R_{ab} = \langle \varphi_a | r | \varphi_b \rangle$$

şi utilizînd formula trigonometrică

$$A \cos^2\alpha + B \sin^2\alpha = \frac{1}{2}\left[(A + B) + (A - B)\cos\, 2\alpha\right]$$

se găseşte :

$$L_{\text{fin}} = \left(\frac{R_a - R_b}{2}\cos\, 2\alpha + \frac{R_a + R_b}{2} + R_{ab}\sin\, 2\alpha\right)^2 +$$

$$+ \left(\frac{R_b - R_a}{2}\cos\, 2\alpha + \frac{R_a + R_b}{2} - R_{ab}\sin\, 2\alpha\right)^2 =$$

$$= \left[\frac{1}{4}(R_a - R_b)^2 - R_{ab}^2\right]\cos 4\alpha + \left[(R_a - R_b)R_{ab}\right]\sin\, 4\alpha + \text{constantă}$$

Condiţiile de extrem implică :

$$\frac{\partial L}{\partial \alpha} = 0 \qquad \text{sau} \qquad \text{ctg}\ 4\alpha = \frac{\left[\frac{1}{4}(R_a - R_b)^2 - R_{ab}^2\right]}{(R_a - R_b)R_{ab}} \qquad (5.143)$$

$$\frac{\partial^2 L}{\partial \alpha^2} < 0$$

Combinînd aceste două relaţii, se găseşte valoarea $\alpha$ ce conduce la un maxim. În consecinţă $\theta_a$, $\theta_b$, $T_{\text{elem}}$ devin cunoscute.

Trebuie subliniat că, după această transformare elementară, obținem un nou set molecular de bază și că integralele moleculare trebuie să fie exprimate în raport cu acest nou set înainte de a continua procesul. Acest procedeu este repetat pentru toate perechile de orbitale atîta timp cît unghiurile de rotație sînt semnificativ diferite de zero.

Final se obține:

$$\boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{\varphi}\mathbf{T} \tag{5.144}$$

sau în aproximația LCAO:

$$\mathbf{C}^{OL} = \mathbf{C}^{OM} \cdot \mathbf{T} \tag{5.145}$$

De fapt nu ne interesează matricea transformării după fiecare etapă ci noile orbitale. Astfel, după convergență se poate obține **T** utilizînd relația:

$$\mathbf{T} = \mathbf{C}^{OM}\mathbf{S}\mathbf{C}^{OL} \tag{5.146}$$

Cunoscîndu-l pe **T** putem discuta orice proprietate în termeni de orbitale localizate, în special matricea $\varepsilon$ Hartree-Fock obținută cu relația (5.127), sau orice altă proprietate **G** calculată cu relația:

$$\mathbf{G}^{OL} = \mathbf{T}\mathbf{G}^{OM}\mathbf{T}^{+} \tag{5.147}$$

Cîteva exemple de proprietăți localizate vor fi prezentate și discutate mai tîrziu în paragraful 6.2.2.

## 5.4. Cîteva exemple practice

Intenționăm să dăm cîteva exemple ilustrative privind cele prezentate pînă acum. Unele dintre ele sînt suficient de simple pentru a fi efectuate cu ajutorul unui calculator de birou, altele necesită utilizarea unui computer.

Vom începe cu atomul de hidrogen, tratat la diferite niveluri de complexitate și vom continua cu molecula de hidrogen, folosind mai întîi un set de bază elementar și apoi unul mai precis. În final vom prezenta în detaliu procedeul SCF pentru molecula de apă și vom discuta pe scurt radicalul hidroxil.

### 5.4.1. Atomul de hidrogen

Funcțiile de undă ale atomului de hidrogen sînt desigur bine cunoscute, starea sa fundamentală fiind descrisă de:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\ (-r) \tag{5.148}$$

cu o energie de —0,5 u.a. Să presupunem pentru moment că nu cunoaştem soluţia; ea ar putea fi aproximată prin orice funcţie sferică; de exemplu, printr-o funcţie normalizată de tip gaussian:

$$\chi_1 = \frac{2\sqrt{2}}{\pi^{3/2}} \exp\,(-r^2)$$

Energia asociată este dată de:

$$E_1 = \langle \chi_1 | H | \chi_1 \rangle \tag{5.149}$$

Deoarece avem de-a face cu o problemă monoelectronică, este necesar să calculăm numai integralele de energie cinetică şi atracţie nucleară, prezentate în paragraful 5.2 (tabelele 5.3 şi 5.5).

$$T = \frac{3}{2} \qquad \text{şi} \qquad V = -2\sqrt{\left(\frac{2}{\pi}\right)}$$

$$E_1 = -0{,}09577 \text{ u.a.}$$

Această valoare a energiei este cu totul necorespunzătoare şi de aceea va trebui să optimizăm funcţia gaussiană prin introducerea unui parametru variaţional. Să definim funcţia prin:

$$\chi_1 = N_\alpha \exp(-\alpha r^2) \tag{5.150}$$

ceea ce permite variaţia formei funcţiei după valoarea lui $\alpha$. Referindu-ne la (5.149) şi paragraful 5.2 (tabelele 5.3 şi 5.5) se găseşte:

$$E_1 = \frac{3\alpha}{2} - 2\sqrt{\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)} \tag{5.151}$$

$$\chi_1 = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \exp\,(-\alpha r^2)$$

Cea mai bună energie obţinută cu o singură funcţie gaussiană se va evalua prin:

$$\frac{\partial E_1}{\partial \alpha} = 0 = \frac{3}{2} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} * \alpha^{-1/2} \tag{5.152}$$

sau

$$\alpha = 0{,}283$$

Atunci :

$$E_{1.\text{opt}} = -\,0{,}42441 \text{ u.a.}$$

$$\chi_{1.\text{opt}} = 0{,}2765 \exp\left(-0{,}283 r^2\right)$$

Aceasta îmbunătăţeşte considerabil rezultatele, fapt ce poate fi uşor înţeles din figura 5.12 unde se compară fitarea obţinută cu cele două funcţii $\chi_1$.

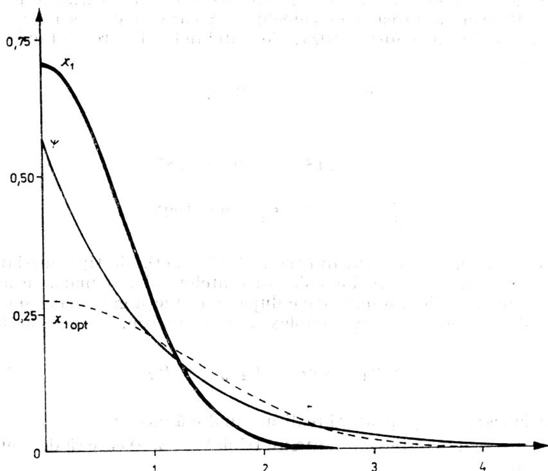



Fig. 5.12. — Comparaţie între funcţia $\psi$ şi o funcţie gaussiană.

Optimizarea îmbunătăţeşte comportarea funcţiei de undă aproximativă în domeniul mediu de extindere. Această comportare este totuşi total necorespunzătoare în domeniul distanţelor mici şi mari. Cel mai bun procedeu de îmbunătăţire a acestei funcţii aproximative constă în adăugarea unor funcţii noi corespunzătoare acestor domenii. Vom defini astfel :

$$\chi_2 = C_1 N_\alpha \exp\left(-\alpha r^2\right) + C_2 N_\beta \exp\left(-\beta r^2\right) = C_1 G_\alpha + C_2 G_\beta \qquad (5.153)$$

unde $C_1$ și $C_2$ sînt coeficienții de dezvoltare, $\alpha$ și $\beta$ fiind fixați. Putem îmbunătăți comportarea funcției prin adăugarea unei funcții gaussiene ascuțite $G_\alpha$, cea de a doua nefiind prea diferită de $G_{\alpha_{opt}}$. Să luăm 0,8 și 0,2 pentru $\alpha$, respectiv $\beta$. Energia asociată funcției $\chi_2$ se găsește prin rezolvarea clasică a ecuației :

$$H_{\chi 2} = E_{2\chi 2} \tag{5.154}$$

iar coeficienții se obțin prin minimizarea energiei. Se găsește ca rezultat :

$$E_2 = -0,47540 \text{ u.a.}$$

valoare ceva mai bună decît $E_{1.opt}$.

Desigur că alegerea lui $\alpha$ și $\beta$ este arbitrară și rezultatul poate fi îmbunătățit prin căutarea unei perechi $\alpha$, $\beta$ care să dea cea mai joasă energie. Acest lucru a fost realizat de Ditchfield, Hehre și Pople [47], care găsesc

$$E_2 = -0,48581 \text{ u.a.}$$

cu :

$$\alpha = 1,33248 \quad \beta = 0,2015287$$

$$C_1 = 0,27441 \quad C_2 = 0,821225$$

Deoarece, după cum s-a văzut din figura 5.12 funcția de tip gaussian este total necorespunzătoare în domeniul distanțelor mici și mari, se admite că dezvoltarea funcției aproximative după trei funcții gaussiene constituie o soluție de compromis între complexitate și precizie. Vom scrie astfel :

$$\psi \simeq \chi_3 = C_1 G_\alpha + C_2 G_\beta + C_3 G_\gamma \tag{5.155}$$

Optimizarea lui $\chi_3$ poate fi realizată în două moduri :

a) Ca și mai înainte vom căuta un triplet ($\alpha$, $\beta$, $\gamma$) care să dea energia cea mai mică.

b) Deoarece funcția $\psi$ este cunoscută, putem efectua o fitare pentru (5.155) prin metoda celor mai mici pătrate, obținînd în felul acesta tripletul ($\alpha$, $\beta$, $\gamma$).

Ambele procedee au fost aplicate (9.47) rezultatele fiind date în figura 5.13, unde se compară grafic $\chi_i$ cu $\psi$, și în tabelul 5.9.

Cea mai bună fitare pentru $\psi$ dă coeficienții $C_i$ corespunzători exponenților $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ și conduce la o valoare a energiei care nu este însă cea mai bună valoare. De aceea am fi tentați să optimizăm coeficienții $C_i$ menținînd aceiași exponenți. Această operație conduce la o funcție doar

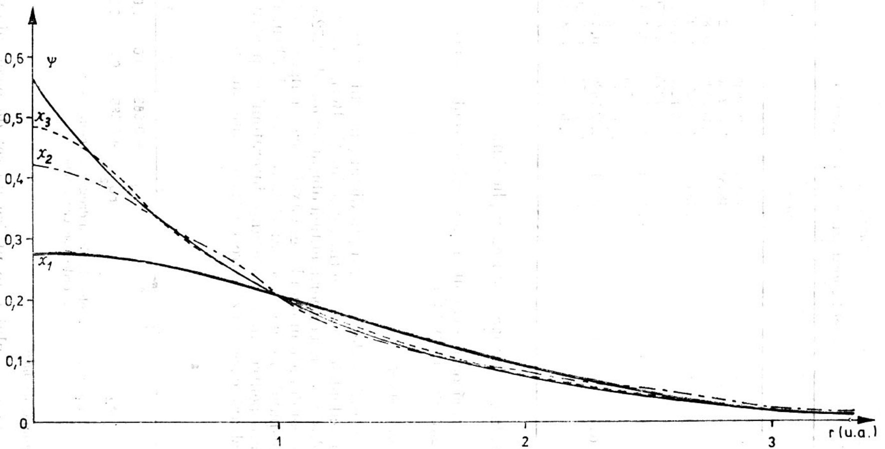



Fig. 5.13. — Fitarea funcţiei ψ a hidrogenului prin orbitale de tip Gauss (GTO).

puţin îmbunătăţită faţă de cea anterioară, ceea ce confirmă cele discutate în paragrafele 5.1.3 şi 5.1.4 privind utilitatea contractării seturilor atomice de bază.

*Tabelul 5.9*

Funcţii aproximative ale hidrogenului

| Funcţia | Energia | $\{\alpha\}$ | $\{C\}$ |
|---|---|---|---|
| 1. $\chi_1$ (energ. opt.) | −0,42441 | 0,282942 | 1,0 |
| 2. $\chi_2$ (energ. opt.) | −0,48581 | 1,332480 | 0,274408 |
| | | 0,201529 | 0,821225 |
| 3. $\chi_3$ (energ. opt.) | −0,49698 | 4,500225 | 0,070479 |
| | | 0,681275 | 0,407889 |
| | | 0,151375 | 0,647669 |
| 4. $\chi_3$($\psi$ opt.) | −0,49491 | 2,227660 | 0,154329 |
| | | 0,405771 | 0,535328 |
| | | 0,109818 | 0,444635 |
| 5. $\chi_3$ (energ. opt.) cu [$\alpha$] de 4 | −0,49501 | 2,227660 | 0,147251 |
| | | 0,405771 | 0,532657 |
| | | 0,109818 | 0,452325 |

## 5.4.2. Molecula de hidrogen : un exemplu simplu

Vom efectua următoarele calcule în aceeaşi secvenţă ca aceea din programele de tip gaussian disponibile.

### 5.4.2.1. Geometria nucleară

Va trebui mai întîi să decidem asupra distanţelor internucleare pe care le vom folosi în calculele *ab initio* (în aproximaţia BO). Neavînd alte informaţii vom folosi valoarea experimentală obişnuită $d_{\mathrm{HH}}$ de 0,725 Å (1,37 u.a.). Vom dispune cei doi atomi de-a lungul axei $x$, ca în figura 5.14. Valoarea reală nu corespunde în mod necesar structurii de echilibru, dar calculele pot fi repetate pentru diferite distanţe interatomice, pentru a găsi configuraţia nucleară corespunzătoare energiei totale minime.

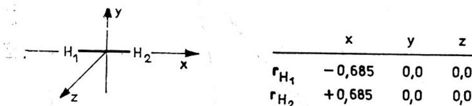



Fig. 5.14. — Molecula de hidrogen într-un sistem de coordonate carteziene.

### 5.4.2.2. Setul atomic de bază

Pentru uşurinţa calculului vom utiliza un set de bază minim conţinînd numai o singură funcţie gaussiană de tip $s$. Deoarece alegerea celui mai bun exponent nu este la fel de simplă ca în cazul atomului de hidrogen,

vom utiliza exponentul găsit pentru acest atom ($\alpha = 0{,}283$). Această valoare poate fi îmbunătățită prin calcularea energiei totale a moleculei $H_2$ pentru diferite valori $\alpha$. Pentru a găsi cea mai bună energie a $H_2$ (cu un set atomic de bază constituit dintr-o singură funcție gaussiană de tip $s$) vom rezolva o problemă cu două grade de libertate, unul corespunzător distanței interatomice din molecula $H_2$, iar celălalt corespunzător exponentului gaussian. În cele ce urmează vom folosi următorul set de bază:

$$\chi_{H_1} = 0{,}2765 \exp[-0{,}283(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{H_1})^2]$$

$$\chi_{H_2} = 0{,}2765 \exp[-0{,}283(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{H_2})^2]$$

#### 5.4.2.3. Integrale atomice

Integralele depind numai de geometria nucleară și de setul atomic de bază. Ele pot fi calculate o singură dată înaintea oricăror alte calcule:

*Integralele de acoperire*

În tabelul 5.2 găsim:

$$S_{pq} = \langle \chi_{H_p} | \chi_{H_q} \rangle = N_p N_q K_{pq} \left( \frac{\pi}{\alpha_p + \alpha_q} \right)^{3/2} \tag{5.156}$$

unde:

$$K_{pq} = \exp\left[ -\frac{\alpha_p \alpha_q}{\alpha_p + \alpha_q} (\mathbf{r}_{H_p} - \mathbf{r}_{H_q})^2 \right]$$

Utilizînd notația matriceală rezultatele pot fi scrise:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1{,}0 & 0{,}76676 \\ 0{,}76676 & 1{,}0 \end{pmatrix}$$

*Integralele energiei cinetice*

În tabelul 5.3 găsim:

$$T_{pq} = \langle \chi_{H_q} | T | \chi_{H_q} \rangle =$$

$$= N_p N_q \left( \frac{\pi}{\alpha_p + \alpha_q} \right)^{3/2} K_{pq} \frac{\alpha_p \alpha_q}{\alpha_p + \alpha_q} \left[ 3 - \frac{2\alpha_p \alpha_q}{\alpha_p + \alpha_q} (\mathbf{r}_{H_p} - \mathbf{r}_{H_q})^2 \right] \tag{5.157}$$

care conduce la:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 0{,}424500 & 0{,}267859 \\ 0{,}267859 & 0{,}424500 \end{pmatrix}$$

*Integralele de atracție nucleară*

Folosind ecuația (5.65) și tabelul 5.5 putem scrie :

$$V_{pq} = \langle \chi_{H_p} | V | \chi_{H_q} \rangle = - \langle \chi_{H_p} | \frac{1}{r_{H_1}} | \chi_{H_q} \rangle - \langle \chi_{H_p} | \frac{1}{r_{H_2}} | \chi_{H_q} \rangle = \tag{5.158}$$

$$= - N_p N_q (V_{1,pq} + V_{2,pq})$$

unde :

$$V_{k,pq} = \frac{2K_{pq}\pi}{\alpha_p + \alpha_q} F_0([\alpha_p + \alpha_q]\overline{PC}_k^2)$$

dacă :

$$\mathbf{PC}_k = \frac{\alpha_p \mathbf{r}_{H_p} + \alpha_q \mathbf{r}_{H_q}}{\alpha_p + \alpha_q} - \mathbf{r}_{H_k}$$

Ecuațiile de mai sus au soluția :

$$V_{1,11} = 11{,}101034 F_0(0{,}0) \qquad = 11{,}101034$$

$$V_{2,11} = 11{,}101034 F_0(1{,}062325) \qquad = 8{,}161558$$

$$V_{1,12} = V_{2,12} = 8{,}511830 F_0(0{,}265581) = 7{,}814728$$

Funcția $F_0$ a fost evaluată conform expresiei :

$$F_0(W) = \sum_{i=0}^{k} \frac{(-W)^i}{i!(2i+1)}$$

Valoarea $k$ fiind selectată în concordanță cu precizia cerută de $10^{-5}$ (vezi tabelul 5.10).

*Tabelul 5.10*

Valoarea funcției $F_0(W)$ pentru cîteva valori $W$

| | $(-W)^i/[i!(2i+1)]$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| $i$ | $W = 1{,}062325$ | $W = 0{,}531163$ | $W = 0{,}265581$ | $W = 0{,}132791$ |
| 0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| 1 | −0,354109 | −0,177054 | −0,088527 | −0,044264 |
| 2 | 0,112854 | 0,028213 | 0,007053 | 0,001763 |
| 3 | −0,028545 | −0,003568 | −0,000446 | −0,000056 |
| 4 | 0,005896 | 0,000369 | 0,000023 | 0,000001 |
| 5 | −0,001025 | −0,000032 | −0,000001 | |
| 6 | 0,000154 | 0,000002 | | |
| 7 | −0,000020 | | | |
| 8 | 0,000002 | | | |
| $F_0(W)$ | 0,735207 | 0,847930 | 0,918102 | 0,957445 |

*Integralele de repulsie bielectronice*

Din ecuaţia (5.8) obţinem :

$$\langle pq|rs\rangle = \frac{2N_pN_qN_rN_sK_{pq}K_{rs}\pi^{5/2}}{(\alpha_p+\alpha_q)(\alpha_r+\alpha_s)\sqrt{(\alpha_p+\alpha_q+\alpha_r+\alpha_s)}} F_0\left(\frac{(\alpha_p+\alpha_q)(\alpha_r+\alpha_s)}{(\alpha_p+\alpha_q+\alpha_r+\alpha_s}\overline{PQ^2}\right) \tag{5.159}$$

unde :

$$\mathbf{P} = \frac{\alpha_p\mathbf{r}_{H_p} + \alpha_q\mathbf{r}_{H_q}}{\alpha_p + \alpha_q}$$

$$\mathbf{Q} = \frac{\alpha_r\mathbf{r}_{H_r} + \alpha_s\mathbf{r}_{H_s}}{\alpha_r + \alpha_s}$$

$$\mathbf{PQ} = \mathbf{P} - \mathbf{Q}$$

Folosind această expresie şi tabelul 5.10, obţinem :

$$\langle 11|11\rangle = 0{,}600272F_0(0{,}0) = 0{,}600272$$

$$\langle 11|22\rangle = 0{,}600272F_0(0{,}531163) = 0{,}508989$$

$$\langle 12|12\rangle = 0{,}352913F_0(0{,}0) = 0{,}352913$$

$$\langle 11|12\rangle = 0{,}460265F_0(0{,}132791) = 0{,}440678$$

şi prin simetrie :

$$\langle 22|22\rangle = \langle 11|11\rangle$$

$$\langle 21|12\rangle = \langle 21|21\rangle = \langle 12|21\rangle = \langle 12|12\rangle$$

$$\langle 11|21\rangle = \langle 12|11\rangle = \langle 21|11\rangle = \langle 11|12\rangle$$

$$= \langle 21|22\rangle = \langle 22|21\rangle = \langle 22|12\rangle = \langle 12|22\rangle$$

*Integrale ale momentului de ordinul întîi*

Dacă dorim să calculăm momentul de dipol, va trebui să evaluăm următoarele integrale (vezi tabelul 5.4) :

$$M_{pq}(x) = N_pN_qK_{pq}\left(\frac{\pi}{\alpha_p + \alpha_q}\right)^{3/2} P_x \tag{5.160}$$

unde :

$$P_x = \frac{\alpha_p x_{Hp} + \alpha_q x_{Hq}}{\alpha_p + \alpha_q}$$

Atunci obținem :

$$\mathbf{M}(x) = \begin{pmatrix} -0,685 & 0,0 \\ 0,0 & +0,685 \end{pmatrix}$$

Similar vom găsi că $\mathbf{M}(y) = \mathbf{M}(z) = Q$

*Integrale ale momentului de ordinul al doilea*

Momentul de cuadripol depinde de următoarele integrale date de relația (5.61) :

$$M_{pq}(x^2) = N_p N_q K_{pq} \left(\frac{\pi}{\alpha_p + \alpha_q}\right)^{3/2} \left[\frac{1}{2(\alpha_p + \alpha_q)} + P_x^2\right] \quad (5.161a)$$

$$M_{pq}(xy) = N_p N_q K_{pq} \left(\frac{\pi}{\alpha_p + \alpha_q}\right)^{3/2} P_x P_y \quad (5.161b)$$

$$\mathbf{M}(x^2) = \begin{pmatrix} 1,352617 & 0,677350 \\ 0,677350 & 1,352617 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{M}(y^2) = \mathbf{M}(z^2) = \begin{pmatrix} 0,883392 & 0,677350 \\ 0,677350 & 0,883392 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{M}(xy) = \mathbf{M}(xz) = \mathbf{M}(yz) = \mathbf{0}$$

#### 5.4.2.4. Procedeul de ortogonalizare Löwdin

Dorim să trecem de la setul atomic de bază curent $(\chi_1 \chi_2)$ care are o matrice de acoperire de forma :

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & s \\ s & 1 \end{pmatrix}$$

la un set de bază molecular ortogonal corelat cu cel vechi prin ecuația 5(.98) :

$$\boldsymbol{\chi}^{\perp} = (\chi_1^{\perp} \chi_2^{\perp}) = \boldsymbol{\chi} \boldsymbol{V}^{+} = (\chi_1 \chi_2) \begin{pmatrix} v_{11} & v_{21} \\ v_{12} & v_{22} \end{pmatrix}$$

În conformitate cu procedeul de ortogonalizare a lui Löwdin putem serie vectorii proprii ($\mathbf{t}$) și valorile proprii ($\mathbf{S}_0$) ale matricei de acoperire (vezi ecuația (5.97)) astfel :

$$\mathbf{t} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.162a)$$

$$\mathbf{S}_0 = \begin{pmatrix} 1 + s & 0 \\ 0 & 1 - s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1,76676 & 0,0 \\ 0,0 & 0,23324 \end{pmatrix} \quad (5.162b)$$

În acest caz, matricea de ortogonalizare $\boldsymbol{V}$ este de forma

$$\boldsymbol{V} = \mathbf{S}_0^{-1/2}\, \mathbf{t}^+ = \begin{pmatrix} \sqrt{[1/2(1+s)]} & \sqrt{[1/2(1+s)]} \\ \sqrt{[1/2(1-s)]} & -\sqrt{[1/2(1-s)]} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0{,}53198 & 0{,}53198 \\ 1{,}46414 & -1{,}46414 \end{pmatrix} \tag{5.162c}$$

Noul set de bază ortogonal corespunde la $\boldsymbol{\chi}^{\perp} = \boldsymbol{\chi}\boldsymbol{V}^+$. Atunci :

$$\chi_1^{\perp} = 0{,}53198\,(\chi_1 + \chi_2)$$

şi (5.162d)

$$\chi_2^{\perp} = 1{,}46414\,(\chi_1 - \chi_2)$$

#### 5.4.2.5. Vectori de pornire (de probă) pentru procedeul SCF

Înainte de a începe procedeul SCF trebuie să dispunem de un set de vectori iniţiali. Aceştia determină orbitalele moleculare aproximative care sînt introduse în procesul iterativ :

$$\boldsymbol{\varphi} = (\varphi_1\varphi_2) = \boldsymbol{\chi}\mathbf{C} = (\chi_1\chi_2)\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{21} & C_{22} \end{pmatrix}$$

Se ştie că fără a lua în considerare repulsia electronică, problema poate fi rezolvată prin diagonalizarea matricei $\mathbf{T} + \boldsymbol{V}$ în locul matricei Hartree-Fock :

$$\mathbf{h}^{\mathrm{HF}}\,(\text{iniţial}) = \mathbf{h}^N = \mathbf{T} + \boldsymbol{V} = \begin{pmatrix} -1{,}0485 & -0{,}9273 \\ -0{,}9273 & -1{,}0485 \end{pmatrix}$$

Această matrice devine, în setul de bază ortogonal (5.100) :

$$\mathbf{h}^{\mathrm{HF}}\,(\text{iniţial}) = \mathbf{h}^{N\perp} = \boldsymbol{V}\mathbf{h}^N\boldsymbol{V}^+ =$$

$$= \begin{pmatrix} \dfrac{h_{11}^N + h_{12}^N}{1+s} & 0 \\ 0 & \dfrac{h_{11}^N - h_{12}^N}{1-s} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1{,}1183 & 0{,}0 \\ 0{,}0 & -0{,}5196 \end{pmatrix} \tag{5.163}$$

Deoarece această matrice este deja într-o formă diagonală, vectorii proprii asociaţi sînt :

În formă ortogonală :

$$\mathbf{C}^{\perp} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

În formă neortogonală:

$$\mathbf{C} = \boldsymbol{V}^{+}\mathbf{C}^{\perp} = \begin{pmatrix} 0,53198 & 1,46414 \\ 0,53198 & -1,46414 \end{pmatrix}$$

Acest set de vectori proprii ($\mathbf{C}$) vor fi utilizați în continuare ca vectori de pornire pentru a calcula prima matrice Hartree-Fock.

#### 5.4.2.6. Metoda cîmpului selfconsistent

Utilizînd primii vectori $\mathbf{C}$, vom calcula matricea Hartree-Fock cu ajutorul relației (vezi (4.22)):

$$h_{pq}^{\mathrm{HF}} = h_{pq}^{N} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{r=1}^{m}\sum_{s=1}^{m} C_{ri}C_{si}[2\langle pq\,|\,rs\rangle - \langle pr\,|\,sq\rangle] \tag{5.164}$$

unde $n$ reprezintă numărul de orbitale ocupate iar $m$ numărul de orbitale atomice (în cazul moleculei de $H_2$ $n = 1$ și $m = 2$). Atunci:

$$h_{pq}^{\mathrm{HF}} = h_{pq}^{N} + C_{11}^{2}[2\langle pq\,|\,11\rangle - \langle p1\,|\,q1\rangle] + C_{11}C_{21}[2\langle pq\,|\,12\rangle - \langle p1\,|\,q2\rangle] +$$
$$+ C_{21}C_{11}[2\langle pq\,|\,21\rangle - \langle p2\,|\,q1\rangle] + C_{21}^{2}[2\langle pq\,|\,22\rangle - \langle p2\,|\,q2\rangle]$$

$$h_{11}^{\mathrm{HF}} = h_{11}^{N} + (0,53198)^2(\langle 11\,|\,11\rangle + 2\langle 11\,|\,12\rangle - \langle 12\,|\,12\rangle + 2\langle 11\,|\,22\rangle) = h_{22}^{\mathrm{HF}}$$

$$h_{12}^{\mathrm{HF}} = h_{12}^{N} + (0,53198)^2(\langle 11\,|\,12\rangle + 3\langle 12\,|\,12\rangle - \langle 11\,|\,22\rangle + \langle 12\,|\,22\rangle) = h_{21}^{\mathrm{HF}}$$

$$\mathbf{h}^{\mathrm{HF}} = \begin{pmatrix} -0,441016 & -0,522343 \\ -0,522343 & -0,441016 \end{pmatrix}$$

În setul de bază ortogonal matricea Hartre-Fock devine:

$$\mathbf{h}^{\mathrm{HF}\perp} = \boldsymbol{V}\mathbf{h}^{\mathrm{HF}}\boldsymbol{V}^{+} = \begin{pmatrix} -0,5453 & 0,0 \\ 0,0 & +0,3487 \end{pmatrix} \tag{5.165}$$

Această matrice are o formă diagonală și deci vectorii proprii asociați sînt:

$$\mathbf{C}^{\perp} = \begin{pmatrix} 1,0 & 0,0 \\ 0,0 & 1,0 \end{pmatrix} \quad \text{și} \quad \mathbf{C} = \boldsymbol{V}^{+}\mathbf{C}^{\perp} = \begin{pmatrix} 0,53198 & 1,46414 \\ 0,53198 & -1,46414 \end{pmatrix}$$

Deoarece vectorii proprii finali sînt identici cu cei inițiali, convergența a fost atinsă. Energiile electronice și nucleare sînt:

$$E_e = \sum_{i=1}^{n}\sum_{p=1}^{m}\sum_{q=1}^{m} C_{pi}C_{qi}(h_{pq}^{\mathrm{HF}} + h_{pq}^{N}) =$$
$$= 2[C_{11}^{2}(h_{11}^{N} + h_{11}^{\mathrm{HF}}) + C_{11}C_{21}(h_{12}^{N} + h_{12}^{\mathrm{HF}})] =$$
$$= -\,1,6636 \text{ u.a.} \tag{5.166}$$

$$R_N = \frac{Z_{\mathrm{H}_1}Z_{\mathrm{H}_2}}{d_{\mathrm{H}_1\mathrm{H}_2}} = \frac{1}{1,37} = 0,7299 \tag{5.167}$$

Energia totală va fi dată de:

$$E_t = E_e + R_N = -0,9337 \text{ u.a.}$$

### 5.4.2.7. Transformarea integralelor

Înainte de a începe calculul de tip CI trebuie să calculăm formele moleculare ale integralelor mono- și bielectronice (vezi (5.90) și (5.91)):

$$h_{ij}^N = \langle \varphi_i | h^N | \varphi_j \rangle$$

$$= \sum_p \sum_q C_{pi} C_{qj} h_{pq}^N \tag{5.168}$$

$$h_{ij}^{HF} = \langle \varphi_i | h^{HF} | \varphi_j \rangle$$

$$= \sum_p \sum_q C_{pi} C_{qj} h_{pq}^{HF} \tag{5.169}$$

Astfel obținem:

$$\mathbf{h}^N = \begin{pmatrix} -1,1183 & 0,0 \\ 0,0 & -0,5196 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{h}^{HF} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0,5453 & 0,0 \\ 0,0 & 0,3487 \end{pmatrix}$$

Similar, pentru integralele bielectronice scriem:

$$(ij | kl) = \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s C_{pi} C_{qj} C_{rk} C_{sl} \langle pq | rs \rangle \tag{5.170}$$

Pentru o scriere mai simplă să înlocuim $C_{11} = C_{21}$ cu $a$ și $C_{12} = -C_{22}$ cu $b$. În acest caz se obține:

$$(11|11) = a^4(2\langle 11|11\rangle + 2\langle 11|22\rangle + 4\langle 12|12\rangle + 8\langle 11|12\rangle) = 0,573101$$

$$(22|22) = b^4(2\langle 11|11\rangle + 2\langle 11|22\rangle + 4\langle 12|12\rangle - 8\langle 11|12\rangle) = 0,481242$$

$$(11|22) = a^2b^2(2\langle 11|11\rangle + 2\langle 11|22\rangle - 4\langle 12|12\rangle) = 0,489518$$

$$(12|12) = a^2b^2(2\langle 11|11\rangle - 2\langle 11|22\rangle) = 0,110755$$

$$(11|12) = a^3b(0) = 0$$

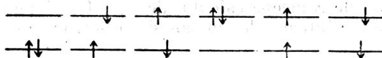
$$(12|22) = ab^3(0) = 0$$

### 5.4.2.8. Generarea de configurații

Dispunem de doi electroni ce trebuie plasați în două orbitale moleculare. Există șase moduri diferite pentru a-i distribui, dintre care patru corespund la aranjarea în două orbitale moleculare diferite ($\Phi_3 \Phi_4 \Phi_5 \Phi_6$), iar două la ocuparea aceluiași orbital ($\Phi_1$ și $\Phi_2$).

$\varepsilon_2 = +0{,}3487(\varphi_2)$

$\varepsilon_1 = -0{,}5453(\varphi_1)$



Determinantul asociat : $\Phi_1$ $\Phi_3$ $\Phi_4$ $\Phi_2$ $\Phi_5$ $\Phi_6$

Forma analitică a determinantului (sau funcția de configurație CF este :

$$\Phi_1 = a\,(\varphi_1(1)\,\overline{\varphi}_1(2)) \qquad \text{Starea fundamentală}$$

$$\left.\begin{aligned}\Phi_3 &= a\,(\varphi_1(1)\,\overline{\varphi}_2(2))\\ \Phi_4 &= a\,(\overline{\varphi}_1(1)\ \varphi_2(2))\end{aligned}\right\} \qquad \text{CF monoexcitată}$$

$$\Phi_2 = a\,(\varphi_2(1)\,\overline{\varphi}_2(2)) \qquad \text{CF dublu excitată}$$

$$\left.\begin{aligned}\Phi_5 &= a(\varphi_1(1)\ \varphi_2(2))\\ \Phi_6 &= a(\overline{\varphi}_1(1)\ \overline{\varphi}_2(2))\end{aligned}\right\} \qquad \text{CF monoexcitată cu schimbarea spinului}$$

unde $\varphi_i(j)$ și $\overline{\varphi}_i(j)$ sînt spin-orbitalele de tip $\alpha$, respectiv $\beta$ pentru electronul $j$ :

$$\varphi_i(j) = \varphi_i \alpha$$

$$\overline{\varphi}_i(j) = \varphi_i \beta$$

Plecînd de la această bază CF, trebuie să construim noi funcții, numite de obicei funcții configuraționale de stare (CSF), care sînt funcții proprii operatorilor $S^2$ și $S_Z$.

$$S^2\, {}^S_M\Phi = S(S+1)\, {}^S_M\Phi$$

$$S_Z\, {}^S_M\Phi = M\, {}^S_M\Phi$$

Putem scrie pentru stările de singlet ($S = 0$) și respectiv de triplet ($S = 1$) :

$$
\begin{aligned}
{}^1_0\Phi_0 &= \Phi_1 && (S = 0,\ M = 0)\\
{}^1_0\Phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_3 - \Phi_4) && (S = 0,\ M = 0)\\
{}^1_0\Phi_2 &= \Phi_2 && (S = 0,\ M = 0)\\
{}^3_0\Phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_3 + \Phi_4) && (S = 1,\ M = 0)\\
{}^3_1\Phi_4 &= \Phi_5 && (S = 1,\ M = 1)\\
{}^3_1\Phi_5 &= \Phi_6 && (S = 1,\ M = -1)
\end{aligned}
\qquad (5.172)
$$

Astfel se găsesc trei funcţii de stare configuraţională pentru singlet şi trei pentru triplet. Calculul CI poate fi deci scindat în două, avînd în vedere ortogonalitatea funcţiilor de spin pentru stările de singlet şi triplet. Funcţia de stare configuraţională pentru singlet conduce la o matrice CI 3 × 3; datorită degenerării CSF pentru triplet (ele diferă numai prin partea de spin), este suficientă o matrice CI 1 × 1 pentru aflarea energiei tripletului.

#### 5.4.2.9. Calculul CI

Pentru calculul CI trebuie să construim şi să diagonalizăm matricea CI; elementele ei se pot calcula după:

$$H_{IJ} = \langle \Phi_I | H | \Phi_J \rangle \tag{5.173}$$

După McWeeny [48] scriem:

Dacă $\Phi_I$ şi $\Phi_J$ conţin aceleaşi spin-orbitale ocupate (numite $R$ sau $S$):

$$H_{IJ} = \sum_R \varepsilon_{RR}^N + \frac{1}{2} \sum_{\substack{RS \\ R \neq S}} [(RR|SS) - (RS|RS)] \tag{5.173a}$$

Dacă $\Phi_I$ şi $\Phi_J$ diferă numai printr-un spin-orbital $R \in \Phi_I$ şi $R' \in \Phi_J$:

$$H_{IJ} = \varepsilon_{RR'}^N + \sum_S [(RR'|SS) - (SR'|RS)] \tag{5.173b}$$

Dacă $\Phi_I$ şi $\Phi_J$ diferă prin două spin-orbitale: $R$, $S \in \Phi_I$ şi $R'$, $S' \in \Phi_J$:

$$H_{IJ} = (RR'|SS') - (RS'|SR') \tag{5.173c}$$

În celelalte cazuri:

$$H_{IJ} = 0 \tag{6.173d}$$

Expresiile de mai sus trebuie integrate atît după variabilele spaţiale cît şi după spin. În acest caz

$$\langle R_i R_j | R_k R_l \rangle = (ij|kl) \int_{\text{spin}} \omega_i \omega_j \mathrm{d}\sigma_1 \int_{\text{spin}} \omega_k \omega_l \, \mathrm{d}\sigma_2 \tag{5.174a}$$

$$\varepsilon_{ij}^N = h_{ij}^N \int_{\text{spin}} \omega_i \omega_j \, \mathrm{d}\sigma_1 \tag{5.174b}$$

Acum putem da o formă mai explicită elementelor matricei CI, în raport cu funcțiile configuraționale (CF) și cu cele configuraționale de stare (CSF).

$$\langle\Phi_1|H|\Phi_1\rangle = \varepsilon_{11}^N + \varepsilon_{\bar{1}\bar{1}}^N + \frac{1}{2}[(11|\bar{1}\bar{1}) - (1\bar{1}|\bar{1}1) + (\bar{1}\bar{1}|11) - (\bar{1}1|1\bar{1})] =$$

$$= 2h_{11}^N + (11|11) =$$

$$= -1{,}6636 = \langle{}^1\Phi_0|H|{}^1\Phi_0\rangle = H_{00}$$

$$\langle\Phi_2|H|\Phi_2\rangle = 2h_{22}^N + (22|22) =$$

$$= -0{,}5579 = \langle{}^1\Phi_2|H|{}^1\Phi_2\rangle = H_{22}$$

$$\langle\Phi_3|H|\Phi_3\rangle = \varepsilon_{11}^N + \varepsilon_{\bar{2}\bar{2}}^N + \frac{1}{2}[(11|\bar{2}\bar{2}) + (\bar{2}\bar{2}|11)] =$$

$$= h_{11}^N + h_{22}^N + (11|22) =$$

$$= -1{,}1484$$

$$\langle\Phi_4|H|\Phi_4\rangle = \langle\Phi_3|H|\Phi_3\rangle$$

$$\langle\Phi_1|H|\Phi_2\rangle = (12|\bar{1}\bar{2}) - (1\bar{2}|\bar{1}2) = (12|12) =$$

$$= +0{,}1107 = \langle{}^1\Phi_0|H|{}^1\Phi_2\rangle = H_{02}$$

$$\langle\Phi_1|H|\Phi_3\rangle = \varepsilon_{1\bar{2}}^N + (\bar{1}\bar{2}|11) - (1\bar{2}|\bar{1}1) = h_{12}^N + (12|11) =$$

$$= 0{,}0$$

$$\langle\Phi_1|H|\Phi_4\rangle = -\langle\Phi_1|H|\Phi_3\rangle$$

$$\langle\Phi_2|H|\Phi_3\rangle = \varepsilon_{21}^N + (21|\bar{2}\bar{2}) - (\bar{2}1|2\bar{2}) = h_{21}^N + (21|22) =$$

$$= 0{,}0$$

$$\langle\Phi_2|H|\Phi_4\rangle = -\langle\Phi_2|H|\Phi_3\rangle$$

$$\langle\Phi_3|H|\Phi_4\rangle = (1\bar{1}|2\bar{2}) - (12|\bar{2}\bar{1}) = -(12|12) =$$

$$= -0{,}1107$$

$$\langle\Phi_5|H|\Phi_5\rangle = \varepsilon_{11}^N + \varepsilon_{22}^N + (11|22) - (12|12) =$$

$$= -1{,}2592 = \langle{}^3\Phi_4|H|{}^3\Phi_4\rangle = H_{44}$$

$$\langle\Phi_6|H|\Phi_6\rangle = \langle\Phi_5|H|\Phi_5\rangle = \langle{}^3\Phi_5|H|{}^3\Phi_5\rangle = H_{55}$$

$$\langle\Phi_5|H|\Phi_6\rangle = (1\bar{1}|2\bar{2}) - (2\bar{1}|1\bar{2}) =$$

$$= 0{,}0 = \langle{}^3\Phi_4|H|{}^3\Phi_5\rangle = H_{45}$$

$$\langle\Phi_3|H|\Phi_5\rangle = \varepsilon_{\bar{2}\bar{2}}^N + (\bar{2}2|11) - (12|\bar{2}1) =$$

$$= 0{,}0$$

$$\langle\Phi_3|H|\Phi_6\rangle = \varepsilon_{11}^N + (1\bar{1}|\bar{2}\bar{2}) - (\bar{2}\bar{1}|1\bar{2}) =$$

$$= 0{,}0$$

şi

$$\langle\Phi_4|H|\Phi_5\rangle = \langle\Phi_4|H|\Phi_6\rangle = 0{,}0$$

Pentru CSF rămase obţinem :

$$H_{11} = \langle{}^1\Phi_1|H|{}^1\Phi_1\rangle = \frac{1}{2}\langle\Phi_3 - \Phi_4|H|\Phi_3 - \Phi_4\rangle =$$

$$= \frac{1}{2}(\langle\Phi_3|H|\Phi_3\rangle + \langle\Phi_4|H|\Phi_4\rangle - 2\langle\Phi_3|H|\Phi_4\rangle) =$$

$$= -1{,}0377$$

$$H_{01} = \langle{}^1\Phi_0|H|{}^1\Phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\langle\Phi_1|H|\Phi_3\rangle - \langle\Phi_1|H|\Phi_4\rangle) =$$

$$= 0{,}0$$

$$H_{12} = \langle{}^0\Phi_1|H|{}^1\Phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\langle\Phi_2|H|\Phi_3\rangle - \langle\Phi_2|H|\Phi_4\rangle) =$$

$$= 0{,}0$$

$$H_{34} = \langle{}^3\Phi_3|H|{}^3\Phi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\langle\Phi_3|H|\Phi_5\rangle + \langle\Phi_4|H|\Phi_5\rangle) =$$

$$= 0{,}0$$

$$H_{35} = \langle{}^3\Phi_3|H|{}^3\Phi_5\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\langle\Phi_3|H|\Phi_6\rangle + \langle\Phi_4|H|\Phi_6\rangle) =$$

$$= 0{,}0$$

$$H_{33} = \langle{}^3\Phi_3|H|{}^3\Phi_3\rangle = \frac{1}{2}(\langle\Phi_3|H|\Phi_3\rangle + \langle\Phi_4|H|\Phi_4\rangle + 2\langle\Phi_3|H|\Phi_4\rangle) =$$

$$= -1{,}2592$$

Partea corespunzătoare singletului din matricea CI este în acest caz

$$ {}^1\mathbf{H} = \begin{bmatrix} 2h_{11}^N + (11|11) & & \\ \sqrt{2}\ (11|12) & h_{11}^N + h_{22}^N + (11|22) + (12|12) & \\ (12|12) & \sqrt{2}\ (12|22) & 2h_{22}^N + (22|22) \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} -1{,}663637 & & \\ 0{,}0 & -1{,}03769 & \\ 0{,}110755 & 0{,}0 & -0{,}557945 \end{bmatrix} \qquad (5.175)$$

iar partea corespunzătoare tripletului (dacă $A = h_{11}^N + h_{22}^N + (11|22) - 12|12)$) este :

$$^3\mathbf{H} = \begin{bmatrix} A & & \\ 0 & A & \\ 0 & 0 & A \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1{,}2592 & & \\ 0{,}0 & -1{,}2592 & \\ 0{,}0 & 0{,}0 & -1{,}2592 \end{bmatrix} \quad (5.176)$$

Prin diagonalizarea celor două matrice CI vom obţine nivelele de energie electronică ($^S E_e$) şi vectorii proprii asociaţi ($^S\mathbf{C}$) (rezultatele sînt prezentate în tabelul 5.11) :

$$^S_M\Psi_i = \sum_j^{CSF} {}^S C_{ji}\, {}^S_M\Phi_j \quad (5.177)$$

În tabelul 5.11 este dată, de asemenea, şi energia totală calculată după :

$$^S E_T(i) = {}^S E_e(i) + R_N$$

unde :

$$R_N = \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} = \frac{1}{1{,}37}$$

*Tabelul 5.11*

Valorile şi vectorii proprii CI pentru molecula de hidrogen (energia în unităţi atomice)

| | $\Psi_0$ $S=0$; $i=1$ | $\Psi_1$ $S=0$; $i=2$ | $\Psi_2$ $S=0$; $i=3$ | $\Psi_3$ la $\Psi_5$ $S=1$; $i=4$, 5 sau 6 |
|---|---|---|---|---|
| $^s E_e(i)$ | $-1{,}6746$ | $-1{,}0377$ | $-0{,}5470$ | $-1{,}2592$ |
| $^s E_e(i)$ | $-0{,}9447$ | $-0{,}3078$ | $-0{,}1830$ | $-0{,}5297$ |
| $^s C_{ij}$ $j=0$ | 0,9951 | 0,0 | 0,0987 | 0,0 |
| $j=1$ | 0,0 | 1,0 | 0,0 | 0,0 |
| $j=2$ | 0,0987 | 0,0 | 0,99512 | 0,0 |
| $j=3$, 4 sau 5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,0 |

#### 5.4.2.10. Orbitale naturale

Pentru a obţine orbitalele naturale va trebui să calculăm mai întîi aşa-numita matrice de densitate ($\rho$), care este reprezentarea matricei de densitate de ordinul întîi, redusă, $\rho_1(x_1'x_1)$ în spaţiul spin-orbitalelor :

$$\rho_1(x_1'x_1) = \sum_{ij} \rho_{ij}\varphi_i(x_1')\varphi_j(x_1) \quad (5.178)$$

Dacă $\Phi_\mu \Phi_\nu$ diferă cel mult printr-un spin-orbital, elementul $\rho_{ij}$ corespunde la [49]:

$$\rho_{ii} = \sum_{\mu \ni i} C_\mu^2 \tag{5.179a}$$

$$\rho_{ij} = \sum_{\mu \ni i} \sum_{\nu \ni j} C_\mu C_\nu (-1)^P \tag{5.179b}$$

unde $\mu \ni i$ arată că suma se efectuează pentru toate funcțiile de stare configuraționale ${}^S\Phi_\mu$ care conțin spin-orbitalul molecular $\varphi_i$; iar $P$ este paritatea permutării care aduce aceleași orbitale în poziții echivalente în $\Phi_\mu$ și $\Phi_\nu$.

Să considerăm numai două stări de singlet descrise printr-o amestecare de CSF ($\psi_0$ și $\psi_2$); în toate celelalte cazuri ($\psi_1$, $\psi_3$, $\psi_4$, $\psi_5$) orbitalele canonice (**C**) corespund celor naturale ($\mathbf{C}^{NO}$) și numerele de ocupare ($\eta_i$) sînt egale cu 1 pentru spin-orbitalele ocupate și zero pentru celelalte. Pentru o funcție de undă de forma:

$$\Psi = {}^1C_0^1\Phi_0 + {}^1C_2^1\Phi_2$$

se scrie:

$$\boldsymbol{\rho} = \left[\begin{array}{cc|cc} {}^1C_0^2 & 0 & & \\ 0 & {}^1C_2^2 & \multicolumn{2}{c}{\mathbf{0}} \\ \hline & & {}^1C_0^2 & 0 \\ \multicolumn{2}{c|}{\mathbf{0}} & 0 & {}^1C_2^2 \end{array}\right] = \left[\begin{array}{c|c} \boldsymbol{\rho}^{(\alpha)} & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{0} & \boldsymbol{\rho}^{(\beta)} \end{array}\right]$$
$$\quad 1 \quad \bar{1} \quad 2 \quad \bar{2}$$

În cazul stării fundamentale se obține:

$$\boldsymbol{\rho}_0^{(\alpha)} = \boldsymbol{\rho}_0^{(\beta)} = \begin{pmatrix} 0{,}990 & 0{,}0 \\ 0{,}0 & 0{,}010 \end{pmatrix} \tag{5.180}$$

Deoarece aceste matrice sînt diagonale, orbitalele naturale corespund la cele canonice (acest lucru este particular exemplului specific pe care-l tratăm). Numărul de ocupare electronic $\eta_i$ (pentru spinii $\alpha$ și $\beta$) asociat cu fiecare orbital natural este dat de termenii diagonali ai matricelor $\boldsymbol{\rho}$ în forma lor diagonală ($\boldsymbol{\eta}_\alpha \boldsymbol{\eta}_\beta$). În acest caz, numărul total de electroni ($n$) al sistemului considerat este:

$$n = n_\alpha + n_\beta = \text{urma}\,(\boldsymbol{\rho}^{(\alpha)} + \boldsymbol{\rho}^{(\beta)}) = \text{urma}\,(\boldsymbol{\eta}_\alpha + \boldsymbol{\eta}_\beta) = 2 \tag{5.181}$$

În final, pentru prima stare dublu-excitată obținem:

$$\boldsymbol{\rho}_2^{(\alpha)} = \boldsymbol{\rho}_2^{(\beta)} = \begin{pmatrix} 0{,}010 & 0{,}0 \\ 0{,}0 & 0{,}990 \end{pmatrix}$$

### 5.4.2.11. Cîteva proprietăți electronice ale moleculei de hidrogen

Proprietățile electronice ale moleculei pot fi exprimate în termenii matricei de densitate corespunzătoare orbitalelor atomice naturale ($D^{NO}$). Metoda ne permite să includem într-un mod elegant rezultatele CI. Această matrice (echivalentă numeric cu matricea $D^{CI}$ definită anterior prin (4.69) este

$$D_{pq}^{NO} = \sum_{i}^{\text{toate orbitalele}} \eta_i C_{pi}^{NO} C_{qi}^{NO} \tag{5.182}$$

În continuare să considerăm starea fundamentală ($\Psi_0$) în scopul de a ne menține în domeniul distanțelor mici. Cu toate acestea cititorul poate extinde calculele și asupra celorlalte stări (de la $\Psi_1$ la $\Psi_5$). Pentru starea fundamentală matricea $\mathbf{D}^{NO}$ corespunde la:

$$\mathbf{D}_0^{NO} = 2\begin{pmatrix} 0{,}3016 & 0{,}2587 \\ 0{,}2587 & 0{,}3016 \end{pmatrix}$$

În continuare să efectuăm analiza de populație Mulliken, să calculăm momentele de dipol și cuadrupol, precum și densitățile electronice, funcția diferență de densitate și potențialul electrostatic.

*Analiza de populație Mulliken*

a) Populația de acoperire (4.79):

$$P_{AB} = \sum_{p\in A} \sum_{q\in B} D_{pq}^{NO} S_{pq} = 0{,}3968$$

Aceasta poate fi considerată ca o măsură a populației de legătură dintre atomii $A$ și $B$.

b) *Populația atomică*:

$$Q_A = \sum_{p\in A} Q_p$$

unde:

$$Q_p = \sum_{q} D_{pq}^{NO} S_{pq}$$

$$Q_{H_1} = Q_{H_2} = 1{,}0$$

Ceea ce arată că sarcina netă (4.83) pe oricare din atomii moleculei $H_2$ este zero.

*Momentul de dipol*

Folosind relațiile (4.98), (4.100) și (5.160) se scrie:

$$\boldsymbol{\mu}(x) = -\sum_{p}\sum_{q} D_{pq}^{NO} M_{pq}(x) + \sum_{A} Z_A x_A = 0{,}0 + 0{,}0 \tag{5.183}$$

Rezultate similare se obțin pentru $\boldsymbol{\mu}(y)$ și $\boldsymbol{\mu}(z)$. Astfel, momentul de dipol total al $H_2$ este zero.

*Momentul de cuadrupol*

Tensorul momentului de cuadrupol reprezintă valoarea medie a operatorului monoelectronic [50]:

$$\theta_{\alpha\beta} = \sum_{\substack{\text{electroni}\\ \text{și nuclee}}} \frac{Z}{2}(3\alpha\beta - r^2\delta_{\alpha\beta}) \tag{5.184}$$

unde $\alpha$, $\beta$ reprezintă $x$, $y$ sau $z$. Utilizînd ecuația (4.44) împreună cu integrala momentului de ordinul al doilea calculată anterior (5.160), scriem:

$$Q_{xx} = \frac{1}{2}[-2M(x^2) + M(y^2) + M(z^2)] + \frac{1}{2}\sum_A 2Z_A X_A^2 = -0{,}0968$$

$$Q_{yy} = \frac{1}{2}[-2M(y^2) + M(x^2) + M(z^2)] - \frac{1}{2}\sum_A Z_A X_A^2 = 0{,}0484$$

$$Q_{zz} = Q_{yy}$$

$$Q_{xy} = Q_{xz} = Q_{yz} = 0$$

unde:

$$M(\alpha\beta) = \sum_{pq} D_{pq}^{\text{NO}} M_{pq}(\alpha\beta)$$

*Densitatea electronică*

Conform relației (4.74) scriem:

$$\rho(\text{M}) = \sum_{pq} D_{pq}^{\text{NO}} \chi_p(\text{M})\chi_q(\text{M}) =$$

$$= D_{11}^{\text{NO}}\chi_1(\text{M})^2 + D_{22}^{\text{NO}}\chi_2(\text{M})^2 + 2D_{12}^{\text{NO}}\chi_1(\text{M})\chi_2(\text{M}) \tag{5.185a}$$

unde M reprezintă orice punct din spațiul cartezian.

O expresie echivalentă cu precedenta este:

$$\rho(\text{M}) = C_0^2\rho_0^0(\text{M}) + C_2^2\rho_2^0(\text{M}) \tag{5.185b}$$

unde:

$$\rho_0^0(\text{M}) = 2\varphi_1(\text{M})^2$$

și

$$\rho_2^0(\text{M}) = 2\varphi_2(\text{M})^2$$

$\rho_0^0(M)$ fiind densitatea electronică SCF. În tabelul 5.12 este dată variația densității electronice de-a lungul axei legăturii din molecula $H_2$. Prin compararea lui $\rho_0^0(M)$ cu $\rho(M)$ observăm că densitatea electronică CI este ceva mai mică în regiunea interatomică și mai mare în exterior decît densitatea

*Tabelul 5.12*

**Densitatea electronică în lungul axei internucleare în molecula de hidrogen ($x$ în u.a. și $\rho$ în $e^-$/u.a.$^3$)**

| $x(M)$ | $\rho_0^0(M)$ | $\rho_1^0(M)$ | $\rho_2^0(M)$ | $\rho_0(M)$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,000 | 0,1327 | 0,0663 | 0,0000 | 0,1314 |
| 0,228 | 0,1299 | 0,0687 | 0,0096 | 0,1287 |
| 0,457 | 0,1277 | 0,0780 | 0,0283 | 0,1208 |
| 0,685(H) | 0,1091 | 0,0824 | 0,0557 | 0,1086 |
| 0,913 | 0,0936 | 0,0877 | 0,0819 | 0,0935 |
| 1,142 | 0,0767 | 0,0886 | 0,1006 | 0,0769 |
| 1,370 | 0,0601 | 0,0838 | 0,1076 | 0,0606 |
| 1,800 | 0,0333 | 0,0624 | 0,0916 | 0,0339 |
| 3,000 | 0,0025 | 0,0077 | 0,0129 | 0,0026 |
| 5,000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |

electronică SCF. În figura 5.15 este reprezentată densitatea de electron CI pentru cele trei funcții de undă corespunzătoare singletului. Observăm că starea $\Psi_2$ conduce la o densitate electronică zero pentru $x = 0$ și de aceea vom considera această stare ca fiind o stare pură de antilegătură.

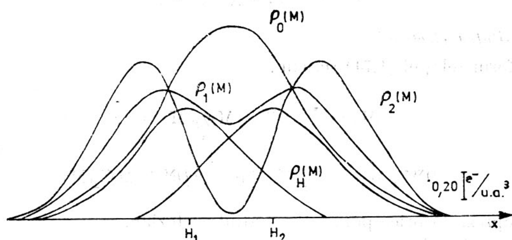



Fig. 5.15. — Densitatea electronică în lungul axei de legătură în molecula de hidrogen.

*Funcția diferență de densitate*

Cunoscînd funcțiile de undă pentru $H_2$ și pentru H (5.150), putem calcula funcția diferență de densitate $\delta$ definită prin (4.84):

$$\delta(M) = \rho_{H_2}(M) - \rho_{H_1}(M) - \rho_{H_2}(M) \tag{5.186}$$

Rezultatele obținute pentru starea fundamentală sînt date în tabelul 5.13, iar reprezentarea grafică corespunzătoare în figura 5.16. Din figură se poate observa că starea descrisă de $\Psi_0$ este singura care prezintă

*Tabelul 5.13*

Funcția $\delta(M)$ corespunzătoare stării fundamentale

| $x(M)$ | $\rho_{H_1}(M)$ | $\rho_{H_2}(M)$ | $\delta_0(M)$ |
|---|---|---|---|
| 0,0 | 0,0586 | 0,0586 | 0,0142 |
| 0,228 | 0,0477 | 0,0679 | 0,0131 |
| 0,457 | 0,0365 | 0,0743 | 0,0100 |
| 0,685(H) | 0,0264 | 0,0765 | 0,0057 |
| 0,913 | 0,0180 | 0,0743 | 0,0012 |
| 1,142 | 0,0116 | 0,0679 | −0,0026 |
| 1,370 | 0,0070 | 0,0586 | −0,0050 |
| 1,800 | 0,0023 | 0,0378 | −0,0062 |
| 3,000 | 0,0 | 0,0037 | −0,0011 |
| 5,000 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

valori pozitive pentru $\delta$ în regiunea de legătură (între cei doi atomi de hidrogen din $H_2$). Prin urmare putem considera că această stare corespunde la o stare reală de legătură.

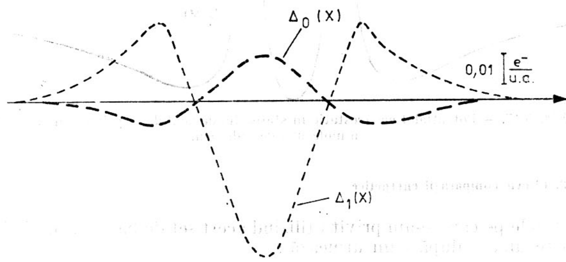



Fig. 5.16. — Funcția $\delta(M)$ pentru starea fundamentală și prima stare excitată de singlet.

*Potențialul electrostatic*

— Formula generală a potențialului electrostatic este dată de relația (4.105):

$$V(M) = -\sum_{pq} D_{pq}^{NO}\left\langle \chi_p(M)\left|\frac{1}{r(M)}\right|\chi_q(M)\right\rangle + \sum_A \frac{Z_A}{r_A(M)} \quad (5.187)$$

unde, considerînd datele din tabelul 5.5, avem :

$$\left\langle \chi_p(\mathrm{M}) \left| \frac{1}{r(\mathrm{M})} \right| \chi_q(\mathrm{M}) \right\rangle = N_p N_q K_{pq} \pi \frac{2}{\alpha_p + \alpha_q} F_0([\alpha_p + \alpha_q]\overline{PM}^2)$$

dacă

$$\mathbf{PM} = \frac{\alpha_p \mathbf{r}_{\mathrm{H}_1} + \alpha_q \mathbf{r}_{\mathrm{H}_2}}{\alpha_p + \alpha_q} - \mathbf{M}$$

Funcţiile calculate de-a lungul axei de legătură HH sînt reprezentate în figura 5.17, pentru starea fundamentală şi prima stare excitată. Fiecare funcţie prezintă o discontinuitate în dreptul atomilor de hidrogen deoarece $Z_A/r_A(\mathrm{M})$ devine infinit cînd $r_A$ tinde către zero.

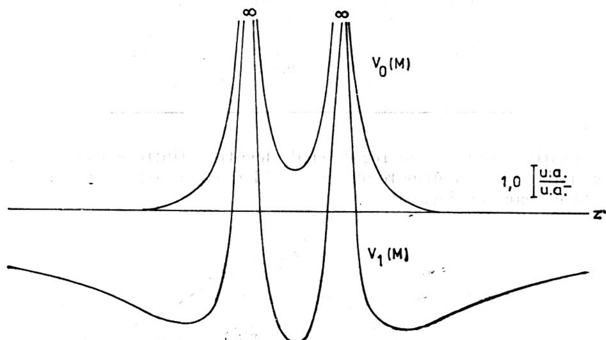



Fig. 5.17. — Potenţialul electrostatic în starea fundamentală şi prima stare excitată a moleculei de hidrogen.

#### 5.4.2.12. Cîteva comparaţii energetice

Rezultatele pe care le-am privit utilizînd acest set de bază cu totul simplu, pot fi rezumate după cum urmează :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | $\Psi_0$ | singlet | $-0{,}9447$ |
| 2H | — | — | $-0{,}8488$ |
| $H_2$ | $\Psi_3$ | triplet | $-0{,}5297$ |
| $H_2$ | $\Psi_1$ | singlet | $-0{,}3078$ |
| $H_2$ | $\Psi_2$ | singlet | $-0{,}1830$ |
| $2H^+ + 2e^-$ | — | — | 0,0 |

60,2 kcal mol$^{-1}$

260,3 kcal mol$^{-1}$ | 200,1 kcal mol$^{-1}$

399,5 kcal mol$^{-1}$

477,8 kcal mol$^{-1}$

592,6 kcal mol$^{-1}$

În comparaţie cu rezultatele SCF s-a găsit o energie cu 6 kcal $mol^{-1}$ mai mică pentru funcţia de undă $\Psi_0$ CI. Cu toate acestea, energia de disociere (60,2 kcal $mol^{-1}$) este prea mică în comparaţie cu valoarea experimentală. Acest rezultat poate fi îmbunătăţit foarte puţin prin optimizarea exponentului gaussian $\alpha$ al funcţiei de bază de tip $s$ şi prin căutarea unei distanţe interatomice de echilibru corespunzătoare setului atomic de bază utilizat. Să observăm de asemenea faptul că nu poate fi efectuat un calcul CI pentru un atom H izolat care conţine un singur electron. În fine, putem spune că, exceptînd starea fundamentală, toate celelalte stări ale moleculei $H_2$ au o energie mai mare decît a sistemului disociat.

### 5.4.3. Molecula de hidrogen : ceva mai mult despre optimizare

Dacă dorim o îmbunătăţire a calculelor efectuate pe molecula $H_2$, trebuie să introducem mai multe funcţii gaussiene pentru a potrivi funcţia de undă. Acest lucru poate fi făcut în cîteva moduri, dar în cele ce urmează ne vom limita la abordarea utilizată de obicei.

În paragraful 5.4.1 am discutat despre îmbunătăţirea obţinută pentru atomul de hidrogen prin introducerea a două sau trei funcţii gaussiene în scrierea funcţiei de undă aproximative. În figura 5.13 şi tabelul 5.9 s-a arătat că utilizînd trei funcţii gaussiene, fitarea şi energia obţinută este satisfăcătoare. Desigur, un set de bază optimizat pentru atom nu este optimizat şi pentru moleculă şi va trebui să reoptimizăm orbitalele de tip gaussian dacă dorim o funcţie mai bună. Oricare din cele trei tipuri de $\chi_3$ ar putea fi folosite, dar vom urma ideea lui Hehre, Steward şi Pople [9] de a contracta orbitalele de tip gaussian care fitează cît mai bine posibil orbitalele de tip Slater (adică în cazul nostru funcţia de undă a H) şi a introduce un factor de demultiplicare în scopul obţinerii unei flexibilităţi a funcţiei (adică exponentul $\zeta$ a orbitalelor generale de tip Slater). Astfel, vom căuta pentru funcţia de undă a $H_2$ o funcţie de forma :

$$\Psi(1,2) \simeq \Phi_0 = (\varphi_1(1)\overline{\varphi}_1(2))$$

cu :

$$\varphi_1 = C_1\chi_{H_1}(\zeta) + C_2\chi_{H_2}(\zeta)$$

unde :

$$\chi(1) = \sum_{k=1}^{3} C_k G_k(\alpha, r) \qquad \text{(tabelul 5.9, funcţia 4)}$$

Astfel, prin metoda SCF se poate obţine uşor $\Phi_0$ şi dacă se doreşte, după aceea, se poate efectua şi un calcul CI (ca în paragraful 5.4.2).

*Tabelul 5.14*

Optimizarea completă pentru $H_2$ folosind un set de bază minim

| | ζ | r(u.a.) 1,0 | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,8 | 2,0 | ζ | r(u.a.) 50,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| RHF | 1,05 | −1,00425 | −1,07210 | −1,09895 | −1,10288 | −1,09381 | −1,07750 | 0,90 | −0,67869 |
| CI-singlet | | −1,01521 | −1,08552 | −1,11538 | −1,12295 | −1,11821 | −1,10701 | | −0,95980 |
| CI-triplet | | −0,26500 | −0,46625 | −0,60653 | −0,70618 | −0,77794 | −0,83033 | | −0,95980 |
| RHF | 1,10 | −1,02790 | −1,08951 | −1,11089 | −1,11011 | −1,09705 | −1,07728 | 0,95 | −0,67055 |
| CI-singlet | | −1,03936 | −1,10366 | −1,12834 | −1,13156 | −1,12327 | −1,10917 | | −0,96728 |
| CI-triplet | | −0,24170 | −0,44919 | −0,59337 | −0,69536 | −0,76857 | −0,82196 | | −0,96728 |
| RHF | 1,15 | −1,04620 | −1,10160 | −1,11757 | −1,11217 | −1,09571 | −1,07191 | 1,00 | −0,65747 |
| CI-singlet | | −1,05819 | −1,11652 | −1,13609 | −1,13507 | −1,12330 | −1,10631 | | −0,96981 |
| CI-triplet | | −0,21339 | −0,42736 | −0,57552 | −0,67988 | −0,75461 | −0,80912 | | −0,96981 |
| RHF | 1,20 | −1,05926 | −1,10850 | −1,11911 | −1,10916 | −1,08820 | −1,06137 | 1,05 | −0,63944 |
| CI-singlet | | −1,07178 | −1,12420 | −1,13875 | −1,13357 | −1,11836 | −1,09843 | | −0,96740 |
| CI-triplet | | −0,18020 | −0,40088 | −0,55305 | −0,65982 | −0,73618 | −0,79188 | | −0,96740 |
| RHF | 1,25 | −1,06717 | −1,11028 | −1,11561 | −1,10113 | −1,07616 | −1,04558 | — | — |
| CI-singlet | | −1,08025 | −1,12681 | −1,13641 | −1,12713 | −1,10846 | −1,08548 | | — |
| CI-triplet | | −0,14231 | −0,36985 | −0,52604 | −0,63528 | −0,71336 | −0,77028 | | — |
| RHF | 1,30 | −1,07003 | −1,10704 | −1,10713 | −1,08813 | — | — | — | — |
| CI-singlet | | −1,08369 | −1,12443 | −1,12914 | −1,11579 | — | — | — | — |
| CI-triplet | | −0,09986 | −0,33434 | −0,49455 | −0,60634 | — | — | | — |

Acum vom avea două variabile : prima va fi distanța internucleară, iar cea de a doua factorul de demultiplicare $\zeta$. Astfel le vom varia pe amîndouă și vom tabela rezultatele în scopul de a găsi distanța de echilibru $r$ pentru un $\zeta$ optimizat. Acest lucru poate fi făcut în cadrul oricărei metodologii alese (RHF sau CI) și pentru orice stare (starea fundamentală de singlet, starea excitată de siglet sau triplet etc.). Scopul nostru este de a studia starea fundamentală RHF, starea fundamentală CI și starea de triplet. În tabelul 5.14 sînt date rezultatele obținute pentru cîteva distanțe internucleare și pentru diferite valori ale lui $\zeta$ în jurul valorii minime.

O analiză simplă a datelor din tabelul 5.14 conduce la concluzii importante.

*Pentru starea fundamentală* :

a) Minimul pentru RHF și CI se află în aceeași regiune a lui $r$ și a lui $\zeta$ ($\zeta \pm 1,2$ ; $r \pm 1,4$).

b) În apropierea distanței de echilibru, deși factorii de demultiplicare RHF și CI variază cu distanța au valori apropiate.

c) Factorul de demultiplicare indică o contracție a funcțiilor de bază din moleculă (adică $\zeta > 1$).

d) Creșterea distanței corespunde la o scădere a factorului de demultiplicare ; totuși apar discrepanțe între CI și RHF pe măsură ce distanța crește.

e) Această discrepanță este foarte mare la 50,0 u.a.

Factorul de demultiplicare RHF descrește introducînd o difuzie a funcțiilor de bază, ceea ce reflectă o comportare necorespunzătoare a RHF în procesele de disociere. Difuzia trebuie să apară, deoarece RHF introduce incorect stările ionice.

f) Factorul de demultiplicare CI tinde către 1, ceea ce reprezintă valoarea optimizată pentru atomii separați.

*Pentru starea excitată* :

a) Factorul de demultiplicare este foarte diferit pentru stările singlet și triplet. Valorile sînt mai mici ca 1 și indică o comportare difuză bine cunoscută a stărilor excitate.

b) Factorul de demultiplicare crește odată cu creșterea distanței, tinzînd de asemenea către valoarea optimizată pentru atomii separați și ajunge la rezultatele obținute pentru starea de singlet.

Această analiză este foarte importantă deoarece prezintă comportarea funcției de undă moleculare comparativ cu cea a atomilor izolați pentru un domeniu mare al distanțelor internucleare. În general o astfel de optimizare este dificilă, dar a arătat că faptul cel mai important, care permite atingerea unei flexibilități suficiente, este adăugarea unor funcții mai mult sau mai puțin difuze în setul de bază. Am fi obținut aceleași concluzii dacă, în loc să lucrăm cu un set de bază minim, am fi utilizat un set dublu, triplu sau chiar mai mare. Această ultimă abordare este utilizată în mod obișnuit, după cum a fost menționat în paragraful 5.1.

#### 5.4.3.2. Curbele de energie potențială

După efectuarea optimizării vom încerca să găsim cea mai bună curbă disociativă. În tabelul 5.15 sînt prezentate rezultatele obținute pentru optimizarea stării fundamentale, rezultate ce ne permit atît obținerea nivelelor de rotație și vibrație cît și a proprietăților termodinamice (vezi

*Tabelul 5.15*

Rezultate optimizate pentru starea fundamentală a $H_2$

| Distanța | RHF | | CI | |
|---|---|---|---|---|
| | $\zeta_{opt}$ | $E_{opt}$ | $\zeta_{opt}$ | $E_{opt}$ |
| 1,0 | 1,3035 | −1,07004 | 1,3095 | −1,08378 |
| 1,2 | 1,2425 | −1,11034 | 1,2510 | −1,12682 |
| 1,4 | 1,1900 | −1,11921 | 1,2015 | −1,13875 |
| 1,6 | 1,1450 | −1,11220 | 1,1600 | −1,13517 |
| 1,8 | 1,1065 | −1,09709 | 1,1255 | −1,12391 |

paragrafele 4.2.5 și 4.2.6). Din acest tabel putem deduce distanța de echilibru și energia în aproximația armonică ; în plus poate fi propusă o funcție pentru potențialul local :

În metoda RHF :

$$r_e = 1{,}412 \text{ u.a.}$$

$$E_e = -1{,}11924$$

și :

$$E = 0{,}19860\, r^2 - 0{,}5607325 r - 0{,}72345$$

sau :

$$E = 0{,}19860\ (r - 1{,}412)^2 - 1{,}11924$$

În metoda CI:

$$r_e = 1{,}454 \text{ u.a.}$$

$$E_e = 1{,}139313$$

și :

$$E = 0{,}193913\, r^2 - 0{,}563828 r - 0{,}72946$$

sau :

$$E = 0{,}193913\ (r - 1{,}454)^2 - 1{,}139313$$

*Tabelul 5.16*

Vibrație-rotație pentru $H_2$, HD și $D_2$

| Stare cuantică | | Potential armonic | | Potențial Morse | |
|---|---|---|---|---|---|
| $v$ | $k$ | RHF | CI | RHF | CI |
| | | $H_2$ | | | |
| 0 | 0 | −1,108839 | −1,129036 | −1,107048 | −1,129212 |
| | 1 | −1,108294 | −1,128522 | −1,108519 | −1,128711 |
| | 2 | −1,107206 | −1,127496 | −1,107464 | −1,127710 |
| 1 | 0 | −1,088038 | −1,108481 | −1,089919 | −1,110071 |
| | 1 | −1,087493 | −1,107967 | −1,089422 | −1,109595 |
| | 2 | −1,086406 | −1,106941 | −1,088431 | −1,108645 |
| 2 | 0 | −1,067238 | −1,087928 | −1,072462 | −1,092343 |
| | 1 | −1,066692 | −1,087414 | −1,071998 | −1,091893 |
| | 2 | −1,065605 | −1,088388 | −1,071072 | −1,090994 |
| | | HD | | | |
| 0 | 0 | −1,110232 | −1,130413 | −1,110389 | −1,130546 |
| | 1 | −1,109822 | −1,130027 | −1,109989 | −1,130168 |
| | 2 | −1,109006 | −1,129256 | −1,109194 | −1,129414 |
| 1 | 0 | −1,092218 | −1,112613 | −1,093629 | −1,113805 |
| | 1 | −1,091808 | −1,112226 | −1,093250 | −1,113443 |
| | 2 | −1,090992 | −1,111456 | −1,092497 | −1,112722 |
| 2 | 0 | −1,074204 | −1,094812 | −1,078122 | −1,098124 |
| | 1 | −1,073794 | −1,094426 | −1,077765 | −1,097778 |
| | 2 | −1,072978 | −1,093656 | −1,077053 | −1,097091 |
| | | $D_2$ | | | |
| 0 | 0 | −1,111886 | −1,132046 | −1,111991 | −1,132134 |
| | 1 | −1,111612 | −1,131788 | −1,111723 | −1,131882 |
| | 2 | −1,111068 | −1,131274 | −1,111190 | −1,131376 |
| 1 | 0 | −1,097178 | −1,117512 | −1,098118 | −1,118306 |
| | 1 | −1,096904 | −1,117254 | −1,097861 | −1,118062 |
| | 2 | −1,096359 | −1,116740 | −1,097351 | −1,117575 |
| 2 | 0 | −1,082469 | −1,102978 | −1,085081 | −1,105186 |
| | 1 | −1,082195 | −1,102720 | −1,084836 | −1,104951 |
| | 2 | −1,081651 | −1,102206 | −1,084349 | −1,104482 |

*Tabelul 5.17*

Cîteva tranziții tipice

| Tranziția | | Energia | | Număr de unde |
|---|---|---|---|---|
| | | u.a. | kcal $mol^{-1}$ | $(cm^{-1})$ |
| $v = 0 \rightarrow 1$ | $H_2$ | 0,01914 | 12,00 | 4201 |
| $k = 0$ | HD | 0,01674 | 10,50 | 3674 |
| | $D_2$ | 0,01383 | 8,67 | 3035 |
| $v = 1 \rightarrow 2$ | $H_2$ | 0,01773 | 11,12 | 3891 |
| $k = 0$ | HD | 0,01568 | 9,84 | 3441 |
| | $D_2$ | 0,01312 | 8,23 | 2880 |
| $k = 0 \rightarrow 1$ | $H_2$ | 0,00050 | 0,314 | 110 |
| $v = 0$ | HD | 0,00038 | 0,237 | 83 |
| | $D_2$ | 0,00025 | 0,158 | 55 |
| $k = 1 \rightarrow 2$ | $H_2$ | 0,00100 | 0,628 | 219 |
| $v = 0$ | HD | 0,00075 | 0,473 | 165 |
| | $D_2$ | 0,00051 | 0,317 | 112 |
| $k = 0 \rightarrow 1$ | $H_2$ | 0,00048 | 0,299 | 105 |
| $v = 1$ | HD | 0,00036 | 0,227 | 79 |
| | $D_2$ | 0,00024 | 0,153 | 53 |

Constantele de forță sînt obținute cu ajutorul relației (4.155) și sînt respectiv :

$$k_{RHF} = 0{,}3972 \text{ Hartrees/Bohr}^2$$

$$k_{CI} = 0{,}3878 \text{ Hartrees/Bohr}^2$$

### 5.4.3.3. Rotațiile și vibrațiile sistemului

În cele ce urmează vom calcula nivelele de rotație și vibrație ale $H_2$ utilizînd potențialul armonic (relația (4.156)), sau, deoarece cunoaștem energia de disociere, potențialul de tip Morse (relațiile (4.158) — (4.161)). Analiza este aceeași, indiferent de compoziția izotopică a compusului, deoarece aceste potențiale sînt potențiale electronice.

În tabelul 5.16 sînt date cîteva rezultate tipice pentru $H_2$, HD și $D_2$, utilizînd ambele potențiale, atît în aproximația RHF, cît și în cea CI, iar în tabelul 5.17 sînt prezentate cîteva tranziții obținute prin metoda CI și utilizînd potențialul de tip Morse.

Se poate observa că efectele izotopice afectează energiile de tranziție și în consecință numerele de undă corespunzătoare. De asemenea apar clar domeniile de excitare vibrațională (IR) și rotațională (microunde).

### 5.4.3.4. Date termochimice

Cunoscînd spectrul molecular putem acum încerca să obținem cîteva din proprietățile elementare ale acestor compuși. Vom analiza, de exemplu, reacțiile de disociere :

$$H_2 \rightarrow 2H \qquad (a)$$

$$HD \rightarrow D + H \quad (b)$$

$$D_2 \rightarrow 2D \qquad (c)$$

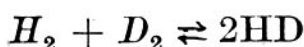
Energia totală a atomilor este cunoscută (tabelul 5.9, funcția 4). După cum s-a arătat în paragraful 4.2.6 energia de reacție la zero grade este dată de diferența dintre energiile totale ale produșilor și reactanților în stările lor fundamentale. La ridicarea temperaturii, trebuie introdusă corecția termică. Acum entalpiile de reacție pot fi obținute. În tabelul 5.18 sînt prezentate următoarele date pentru fiecare reacție :

$$\Delta U(0) = 2E_H - E_{x_2}\begin{pmatrix} v = 0 \\ k = 0 \end{pmatrix}$$

$$\Delta U(300) = \Delta U(0) + \frac{RT}{2} - \frac{Nh\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

$$\Delta H(300) = \Delta U(300) + RT$$

În plus putem obține informații privind reacția de schimb izotopic :



$$H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD$$

pentru care :

$$\Delta U^0(0) = 0,16 \text{ kcal mol}^{-1}$$

deoarece corecțiile termice sînt neglijabile.

și :

$$\Delta H(300) = \Delta U^0(300) = 0,16 \text{ kcal mol}^{-1}$$

*Tabelul 5.18*

**Proprietăți termochimice (kcal mol$^{-1}$)**

| Proprietatea | (a) | (b) | (c) |
|---|---|---|---|
| $\Delta U^0(0)$ | 87,45 | 88,28 | 89,28 |
| $\Delta U^0(300)$ | 87,75 | 88,58 | 89,58 |
| $\Delta H^0(300)$ | 88,34 | 89,17 | 90,17 |

Apoi putem determina entropia de reacție folosind relațiile mecanicii statistice și calcula constanta de echilibru a reacției de schimb izotopic :

$$\Delta S^0 = 2S^0_{HD} - S^0_{H_2} - S^0_{D_2}$$

unde :

$$S = S_{tr} + S_{rot} + S_{vib} + S_e$$

și :

$$S_{tr} = R[1,5 \ln M\,(\text{g mol}^{-1}) + 2,5 \ln T - 1,1650]$$

$$S_{rot} = R\left(\ln \frac{IT}{\sigma} - 2,188618\right)$$

$$S_{vib} = R\left[\frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta/T})\right]$$

$$S_e = R \ln m$$

dacă :

$I$ = tensorul momentului de inerție;

$\sigma$ = numărul axelor de simetrie $C_2$;

$\theta = \frac{h\nu}{k}$ = temperatura caracteristică de vibrație;

$m = 1$ pentru stările singlet, 2 pentru stările dublet.

Astfel:

$$\Delta S^0 = 1{,}5R\ln\frac{9}{8} + R\ln\frac{8}{9} + (-1\cdot 10^{-6}) + 0{,}0 = 0{,}12 \text{ u.e.}$$

$$\Delta G^0(300) = 0{,}16 - 300 \times 0{,}12 \times 10^{-3} = +0{,}124 \text{ kcal}$$

$$\ln K = \frac{-0{,}124}{0{,}594} = -0{,}2087$$

$$K = 0{,}8116$$

## 5.4.4. Un exemplu mai complicat de aplicare a metodei SCF

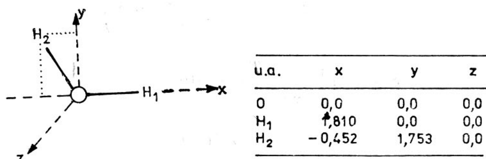
În final, ne propunem să ilustrăm înlănţuirea logică a etapelor din cadrul metodei SCF, etape descrise anterior şi prezentate în figura 5.11, pe două exemple.

Primul exemplu se referă la molecula de apă, un sistem de tip strat-închis şi care va fi calculat utilizînd setul de bază minim STO$-$6G al lui Pople [9]. Cel de-al doilea exemplu se referă la radicalul hidroxil $OH^{\bullet}$ şi care reprezintă un sistem de tip strat-deschis în stare de dublet, pentru calcul fiind folosit setul de tip STO 6$-$31 G al lui Pople [51]. Sînt rezolvate ecuaţiile UHF, după care rezultatele sînt proiectate în subspaţiul RHF.

### 5.4.4.1. Molecula de apă

Pentru efectuarea calculului SCF a fost aleasă geometria experimentală a moleculei $H_2O$. Sistemul de coordonate utilizat este cel din figura 5.18, iar setul atomic de bază utilizat este definit prin:

$$\chi(H_2O) = 1s(O)2s(O)2p_x(O)2p_y(O)2p_z(O)1s(H_1)1s(H_2)$$




| u.a. | x | y | z |
|---|---|---|---|
| O | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| $H_1$ | 1,810 | 0,0 | 0,0 |
| $H_2$ | −0,452 | 1,753 | 0,0 |

Fig. 5.18. — Molecula de apă în sistemul de coordonate carteziene ales.

În tabelul 5.19 sînt prezentate rezultatele procedeului de ortogonalizare al lui Löwdin. Dispunem astfel de o matrice pătrată nesimetrică $V$ pentru a exprima problema de pseudovalori proprii în forma sa ortogonală (ecuaţia (5.96)).

Vom începe procesul SCF utilizînd un hamiltonian de corp atomic ($h^N$), ca matrice Hartree-Fock de plecare, ceea ce înseamnă că în această primă matrice, este neglijată repulsia bielectronică. În general aceasta nu este o alegere bună, dar pentru scopurile urmărite poate fi suficientă.

*Tabelul 5.19*

**Procedeul de ortogonalizare Löwdin pentru molecula de apă**

Matricea de acoperire (**S**)

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,000 | | | | | | |
| 0,231 | 1,000 | | | | | |
| 0,0 | 0,00 | 1,000 | | | | |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,000 | | | |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,000 | | |
| 0,055 | 0,476 | 0,392 | 0,0 | 0,0 | 1,000 | |
| 0,055 | 0,476 | −0,098 | 0,380 | 0,0 | 0,0 | 1,000 |

Valori proprii ($S_d$) și

vectorii proprii (**t**) ai matricei de acoperire

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,932 | 1,331 | 1,090 | 1,000 | 0,888 | 0,417 | 0,342 |
| 2,207 | 0,0 | −0,642 | 0,0 | −0,718 | 0,0 | 0,171 |
| 0,584 | 0,0 | −0,310 | 0,0 | 0,281 | 0,0 | −0,696 |
| 0,165 | 0,631 | 0,415 | 0,0 | −0,371 | 0,476 | −0,196 |
| 0,213 | −0,489 | 0,535 | 0,0 | −0,478 | −0,369 | −0,253 |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,000 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 0,521 | 0,426 | 0,127 | 0,0 | 0,141 | −0,565 | 0,439 |
| 0,521 | −0,426 | 0,127 | 0,0 | 0,141 | 0,565 | 0,439 |

Matricea de ortogonalizare (**V**)

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,149 | 0,420 | 0,119 | 0,153 | 0,0 | 0,375 | 0,375 |
| 0,0 | 0,0 | 0,547 | −0,424 | 0,0 | 0,369 | −0,369 |
| −0,615 | −0,297 | 0,398 | 0,513 | 0,0 | 0,121 | 0,121 |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,000 | 0,0 | 0,0 |
| −0,762 | 0,298 | −0,393 | −0,507 | 0,0 | 0,150 | 0,150 |
| 0,0 | 0,0 | 0,736 | −0,570 | 0,0 | −0,874 | 0,874 |
| 0,292 | −1,188 | −0,336 | −0,433 | 0,0 | 0,750 | 0,750 |

În tabelul 5.20 sînt prezentate în detaliu rezultatele primei iterații (marcată cu „0"). Dacă comparăm matricea Fock de pornire (0 — a), cu matricea corespunzătoare obținută la începutul celei de-a doua iterații (1 — a) se constată diferențe foarte mari.

În scopul scurtării timpului de calcul vom urma procedura SCF prezentată în tabelul 5.21.

Se observă o scădere rapidă a energiei și faptul că matricea de densitate atinge valoarea sa staționară după cîteva iterații de la atingerea staționarității pentru energie, ceea ce ilustrează cele arătate în paragraful 5.3.6.

În tabelul 5.22 sînt date rezultatele finale. În etapa 11-d recunoaștem funcția de corp atomic pentru oxigen în primul orbital molecular și o funcție $p_z$ pură perpendiculară pe planul molecular în ultimul orbital molecular ocupat ($\varphi_5$).

*Tabelul 5.20*

Prima iterație în calculul moleculei de apă

(0 − *a*) $\mathbf{h}^N = \mathbf{T} + \mathbf{V}$ se folosește ca matrice Hartree-Fock de pornire ($\mathbf{h}^{HF}$ (de pornire))

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| −33,035 | | | | | | |
| −7,303 | −9,248 | | | | | |
| −0,012 | −0,137 | −7,608 | | | | |
| −0,016 | −0,177 | 0,030 | −7,593 | | | |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | −7,475 | | |
| −1,760 | −3,732 | −2,604 | −0,058 | 0,0 | −5,077 | |
| −1,760 | −3,732 | 0,594 | −2,536 | 0,0 | −1,607 | −5,077 |

(0 − *b*) Matricea Hartree-Fock de pornire într-un set de bază ortogonal: $\mathbf{h}^{HF\perp}$ (de pornire)

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| −8,706 | | | | | | |
| 0,0 | −6,670 | | | | | |
| 5,113 | 0,0 | −18,732 | | | | |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | −7,475 | | | |
| 5,163 | 0,0 | −11,509 | 0,0 | −19,269 | | |
| 0,0 | −1,625 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | −5,331 | |
| 1,125 | 0,0 | − 2,415 | 0,0 | 2,431 | 0,0 | −6,421 |

(0 − *c*) Valori proprii ($\boldsymbol{\varepsilon}$) și vectori proprii ($\mathbf{C}^{\perp}$) pentru $\mathbf{h}^{HF\perp}$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| −33,042 | −8,367 | −7,758 | −7,489 | −7,475 | −4,243 | −4,231 |
| −0,280 | 0,733 | 0,0 | 0,005 | 0,0 | 0,0 | 0,620 |
| 0,0 | 0,0 | 0,831 | 0,0 | 0,0 | −0,556 | 0,0 |
| 0,667 | 0,082 | 0,0 | 0,714 | 0,0 | 0,0 | 0,198 |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,000 | 0,0 | 0,0 |
| 0,682 | 0,112 | 0,0 | 0,700 | 0,0 | 0,0 | 0,180 |
| 0,0 | 0,0 | 0,556 | 0,0 | 0,0 | 0,831 | 0,0 |
| −0,112 | −0,666 | 0,0 | 0,024 | 0,0 | 0,0 | 0,737 |

(0 − *d*) Coeficienții canonici ($\mathbf{C}$) în setul de bază atomic

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| −1,004 | −0,221 | 0,0 | −0,088 | 0,0 | 0,0 | 0,049 |
| 0,019 | 1,108 | 0,0 | 0,390 | 0,0 | 0,0 | −0,621 |
| 0,001 | 0,299 | 0,864 | −0,567 | 0,0 | 0,307 | −0,166 |
| 0,001 | 0,386 | −0,669 | −0,732 | 0,0 | −0,238 | −0,214 |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,000 | 0,0 | 0,0 |
| 0,005 | −0,197 | −0,179 | 0,035 | 0,0 | −0,930 | 0,837 |
| 0,005 | −0,197 | 0,179 | 0,035 | 0,0 | 0,932 | 0,837 |

(0 − *e*) Matricea de densitate ($\mathbf{D}_1$)

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,129 | | | | | | |
| −0,587 | 2,761 | | | | | |
| −0,035 | 0,220 | 2,317 | | | | |
| −0,045 | 0,284 | −0,095 | 2,268 | | | |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,000 | | |
| 0,091 | −0,410 | −0,468 | 0,037 | 0,0 | 0,145 | |
| 0,091 | −0,410 | 0,152 | −0,444 | 0,0 | 0,016 | 0,145 |

(0 − *f*) Calculul energiei electronice

$E_e = -83{,}134002$ u.a.

(1 − *a*) Construirea unei noi matrice Hartree-Fock pentru următoarea iterație

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| −19,130 | | | | | | |
| −4,702 | −1,790 | | | | | |
| −0,010 | −0,140 | 0,089 | | | | |
| −0,013 | −0,182 | 0,031 | 0,105 | | | |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,224 | | |
| −1,134 | −0,759 | −0,305 | −0,060 | 0,0 | −0,262 | |
| −1,334 | −0,759 | 0,018 | 0,310 | 0,0 | −0,299 | −0,262 |

În acelaşi tabel sînt prezentaţi şi proiectorii $R$ (definiţi ca în tabelul 5.8.).Urma lui $R_1(\alpha)$ sau $R_1(\beta)$ corespunde la numărul de electroni de un anumit spin (5 electroni cu spin $\alpha$ şi 5 cu spin $\beta$). Similar urma lui $R_2(\alpha)$ sau $R_2(\beta)$ corespunde numărului de orbitale neocupate de spin $\alpha$, respectiv spin $\beta$. De asemenea, verificarea proprietăţilor proiectorilor acestor matrice este banală ($R^2 = R$; $R_1R_2 = 0$; $R_1 + R_2 = 1$).

*Tabelul 5.21*

Convergenţa rezultatelor în cazul moleculei de apă

| Numărul iteraţiei | Energia electronică | Convergenţa energiei | Convergenţa matricei de densitate |
|---|---|---|---|
| 1 | $-84,848599$ | $-1,714600$ | 3,08065 |
| 2 | $-84,865265$ | $-0,016666$ | 0,34207 |
| 3 | $-84,866009$ | $-0,000744$ | 0,06080 |
| 4 | $-84,866105$ | $-0,000096$ | 0,02321 |
| 5 | $-84,866122$ | $-0,000017$ | 0,00907 |
| Extrapolare | $-84,866124_8$ | $-0,000003$ | — |
| 7 | $-84,866125_3$ | $5\times10^{-7}$ | 0,00161 |
| 8 | $-84,866125_5$ | $2\times10^{-7}$ | 0,00069 |
| 9 | $-84,866125_6$ | $3\times10^{-7}$ | 0,00030 |
| 10 | $-84,866125_6$ | $2\times10^{-7}$ | 0,00013 |
| Extrapolare | $-84,866125_6$ | 0 | — |
| 11 | $-84,866125_6$ | 0 | 0,00002 |

#### 5.4.4.2. Radicalul hidroxil

Radicalul hidroxil în forma sa neutră conţine nouă electroni împărţiţi în cinci electroni cu spinul $\alpha$ şi patru cu spinul $\beta$. Vom utiliza, de asemenea, geometria experimentală a radicalului OH ($d_{OH} = 1,884$ u.a.), legătura OH fiind orientată în lungul axei $z$. Setul de bază STO 6−31 G conduce la următoarele funcţii atomice :

$$\chi(\mathrm{OH}) = 1s(\mathrm{O})2s(\mathrm{O})2p_x(\mathrm{O})2p_y(\mathrm{O})2p_z(\mathrm{O})2s'(\mathrm{O})$$

$$2p'_x(\mathrm{O})2p'_y(\mathrm{O})2p'_z(\mathrm{O})1s(H)1s'(\mathrm{H})$$

În tabelul 5.23 sînt date orbitalele moleculare UHF obţinute după atingerea convergenţei în metoda SCF.

Observăm că spin-orbitalele moleculare $\alpha$ şi $\beta$ nu au aceeaşi funcţie spaţială ca în rezultatele RHF, dar rămîn ortogonale prin partea lor de spin. Putem face următoarea caracterizare a orbitalelor moleculare :

a) primul este orbitalul corpului atomic al oxigenului; se obţine $\varphi_1(\alpha) \simeq \varphi_1(\beta)$;

b) orbitalele 2 şi 3 sînt orbitalele de legătură şi antilegătură $\sigma$(OH);

c) orbitalele 4 şi 5 sînt ambele orbitale de legătură $\pi$(OH) care conţin 3 electroni $\pi$ ai radicalului; 2 de spin $\alpha$ ($\varphi_4(\alpha)$ şi $\varphi_5(\alpha)$) şi 1 de spin $\beta$ ($\varphi_4(\beta)$);

d) Orbitalele rămase sînt neocupate.

*Tabelul 5.22*

**Ultima iterație în calculul moleculei de apă**

(11 — *a*) Matricea Hartree-Fock finală

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| −20,501 | | | | | | |
| −4,964 | −2,343 | | | | | |
| −0,018 | −0,078 | −0,339 | | | | |
| −0,023 | −0,101 | −0,015 | −0,347 | | | |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | −0,397 | | |
| −1,196 | −1,011 | −0,538 | −0,049 | 0,0 | −0,579 | |
| −1,196 | −1,011 | 0,087 | −0,533 | 0,0 | −0,393 | −0,579 |

(11 — *d*) Coeficienții LCAO canonici (**C**) și valorile proprii corespunzătoare (**ε**)

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| −20,504 | −1,276 | −0,621 | −0,459 | −0,398 | 0,597 | 0,729 |
| −0,997 | −0,222 | 0,0 | −0,096 | 0,0 | 0,121 | 0,0 |
| −0,016 | 0,838 | 0,0 | 0,534 | 0,0 | −0,882 | 0,0 |
| −0,002 | 0,079 | 0,482 | −0,476 | 0,0 | −0,454 | 0,780 |
| −0,003 | 0,103 | −0,374 | −0,614 | 0,0 | −0,586 | −0,605 |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,000 | 0,0 | 0,0 |
| 0,004 | 0,154 | 0,442 | −0,279 | 0,0 | 0,799 | −0,839 |
| 0,004 | 0,154 | 0,442 | −0,279 | 0,0 | 0,799 | 0,839 |

(11 — *e*) Matricea de densitate ($\mathbf{D}_1$)

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,052 | | | | | | |
| −0,221 | 0,987 | | | | | |
| 0,030 | −0,187 | 0,466 | | | | |
| 0,039 | −0,242 | 0,120 | 0,528 | | | |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,000 | | |
| −0,011 | −0,020 | 0,358 | 0,022 | 0,0 | 0,297 | |
| −0,011 | −0,020 | −0,068 | 0,352 | 0,0 | −0,094 | 0,297 |

(11 — *g*) Proiectorii pe subspațiul ($\mathbf{R}_1$) și ($\mathbf{R}_2$)

$$\mathbf{R}_1(\alpha) = \mathbf{R}_1(\beta) = \frac{1}{2}\mathbf{R}_1(\alpha + \beta)$$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,961 | | | | | | |
| 0,0 | 0,993 | | | | | |
| 0,022 | 0,0 | 0,988 | | | | |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,000 | | | |
| −0,063 | 0,0 | 0,034 | 0,0 | 0,898 | | |
| 0,0 | −0,085 | 0,0 | 0,0 | 0,007 | 0,007 | |
| −0,183 | 0,0 | 0,100 | 0,0 | −0,294 | 0,0 | 0,153 |

$$\mathrm{tr}\,(\mathbf{R}_1(\alpha)) = \mathrm{tr}\,(\mathbf{R}_1\,(\beta)) = 5$$

$$\mathbf{R}_2(\alpha) = \mathbf{R}_2(\beta) = \frac{1}{2}\mathbf{R}_2(\alpha + \beta)$$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,039 | | | | | | |
| 0,0 | 0,007 | | | | | |
| −0,022 | 0,0 | 0,012 | | | | |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | | | |
| 0,063 | 0,0 | −0,035 | 0,0 | 0,102 | | |
| 0,0 | 0,085 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,993 | |
| 0,183 | 0,0 | −0,100 | 0,0 | 0,294 | −0,0 | 0,847 |

$$\mathrm{tr}(\mathbf{R}_2(\alpha)) = \mathrm{tr}(\mathbf{R}_1(\beta)) = 2$$

*Tabelul 5.23*

**Primele orbitale moleculare pentru radicalul hidroxil obţinute prin metoda UHF (după atingerea convergenţei SCF) şi orbitalele corespunzătoare obţinute prin proiectare pe subspaţiul RHF**

**Valorile proprii ($\varepsilon_\alpha$) şi vectorii proprii ($C_\alpha$) pentru operatorul Hartree-Fock corespunzător electronilor $\alpha$**

| −20,641 | −1,380 | −0,661 | −0,641 | −0,556 | 0,204 | 1,060 | 1,069 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,996 | 0,224 | 0,006 | 0,0 | 0,0 | −0,006 | 0,003 | 0,0 |
| 0,002 | −0,521 | −0,154 | 0,0 | 0,0 | 0,010 | −0,009 | 0,0 |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | −0,489 | −0,474 | 0,0 | 0,0 | −0,655 |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,489 | −0,474 | 0,0 | 0,0 | 0,655 |
| 0,0 | −0,009 | 0,549 | 0,0 | 0,0 | 0,295 | −0,418 | 0,0 |
| 0,0 | −0,506 | −0,257 | 0,0 | 0,0 | 0,839 | 0,006 | 0,0 |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | −0,322 | −0,338 | 0,0 | 0,0 | 0,751 |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,322 | −0,338 | 0,0 | 0,0 | −0,751 |
| 0,0 | −0,006 | 0,326 | 0,0 | 0,0 | 0,592 | −0,170 | 0,0 |
| 0,0 | −0,137 | 0,284 | 0,0 | 0,0 | −0,010 | 1,348 | 0,0 |
| 0,0 | 0,002 | 0,139 | 0,0 | 0,0 | −1,524 | −0,882 | 0,0 |

**Valorile proprii ($\varepsilon_\beta$) şi vectorii proprii ($C_\beta$) pentru operatorul Hartree-Fock corespunzător electronilor $\beta$**

| −20,600 | −1,222 | −0,610 | −0,503 | 0,127 | 0,219 | 1,063 | 1,154 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,996 | 0,214 | −0,008 | 0,0 | 0,0 | 0,006 | −0,004 | 0,0 |
| 0,002 | −0,482 | 0,177 | 0,0 | 0,0 | −0,009 | 0,113 | 0,0 |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,460 | 0,349 | 0,0 | 0,0 | 0,676 |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,460 | −0,349 | 0,0 | 0,0 | 0,676 |
| 0,0 | −0,107 | −0,508 | 0,0 | 0,0 | −0,302 | 0,384 | 0,0 |
| 0,0 | −0,492 | 0,321 | 0,0 | 0,0 | −0,874 | −0,004 | 0,0 |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,354 | 0,464 | 0,0 | 0,0 | −0,737 |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,354 | −0,464 | 0,0 | 0,0 | −0,737 |
| 0,0 | −0,005 | −0,321 | 0,0 | 0,0 | −0,623 | 0,259 | 0,0 |
| 0,0 | −0,187 | −0,297 | 0,0 | 0,0 | 0,007 | −1,360 | 0,0 |
| 0,0 | −0,001 | −0,175 | 0,0 | 0,0 | 1,543 | 0,845 | 0,0 |

**Orbitalele moleculare obţinute prin proiectarea în subspaţiul RHF**

| Orbitale dublu ocupate ($\alpha + \beta$) | | | | Orbitalul simplu ocupat ($\alpha$) | Orbitale virtuale | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| − 1,004 | 0,0 | −0,173 | −0,009 | 0,0 | 0,007 | 0,008 | 0,0 |
| 0,0 | 0,0 | 0,479 | 0,223 | 0,0 | −0,285 | −1,123 | 0,0 |
| 0,0 | −0,467 | 0,0 | 0,0 | −0,489 | 0,0 | 0,0 | −0,671 |
| 0,0 | −0,467 | 0,0 | 0,0 | 0,489 | 0,0 | 0,0 | −0,671 |
| 0,0 | 0,0 | −0,289 | 0,454 | 0,0 | −0,632 | 0,517 | 0,0 |
| 0,003 | 0,0 | 0,562 | 0,132 | 0,0 | −0,405 | 1,213 | 0,0 |
| 0,0 | −0,346 | 0,0 | 0,0 | −0,322 | 0,0 | 0,0 | 0,741 |
| 0,0 | −0,346 | 0,0 | 0,0 | 0,322 | 0,0 | 0,0 | 0,741 |
| 0,0 | 0,0 | −0,182 | 0,273 | 0,0 | −0,298 | −0,658 | 0,0 |
| 0,0 | 0,0 | −0,008 | 0,323 | 0,0 | 0,664 | 0,423 | 0,0 |
| 0,0 | 0,0 | −0,113 | 0,110 | 0,0 | 0,674 | −0,477 | 0,0 |

Să transformăm acum acest set dublu de orbitale moleculare prin proiectare în subspațiul RHF (vezi paragraful 5.3.2). În tabelul 5.24 este prezentată evoluția numărului de ocupare. Prima coloană se referă la funcțiile UHF pentru care numărul de ocupare este zero sau unu. Sînt

*Tabelul 5.24*

Variația numărului de ocupare la trecerea de la metoda UHF la metoda RHF

| Metoda pentru strat-deschis: | | UHF | | NO din UHF | RHF |
|---|---|---|---|---|---|
| Setul de orbitale canonice: | | $C^{UHF}(\alpha) \neq C^{UHF}(\beta)$ | | $V'U = C^{RHF}$ | $C^{RHF}$ |
| Numărul de ocupare: | | $\eta_\alpha$ | $\eta_\beta$ | $\eta_{\alpha+\beta}$ | $\eta_{\alpha+\beta}$ rotunjit |
| Orbitalul: | 1 | 1,0 | 1,0 | 2,00000 | 2,0 |
| | 2 | 1,0 | 1,0 | 1,99978 | 2,0 |
| | 3 | 1,0 | 1,0 | 1,99975 | 2,0 |
| | 4 | 1,0 | 1,0 | 1,99833 | 2,0 |
| | 5 | 1,0 | 0,0 | 1,00000 | 1,0 |
| | 6 | 0,0 | 0,0 | 0,00167 | 0,0 |
| | 7 | 0,0 | 0,0 | 0,00025 | 0,0 |
| | 8 | 0,0 | 0,0 | 0,00022 | 0,0 |
| | 9 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | 10 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | 11 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Numărul de electroni: | | 5 + 4 | | 9,00000 | 9,0 |
| $\langle E_t \rangle$ (u.a.) | | −75,36239 | | −75,36239 | −75,36102 |
| $S$ | | 0,502 | | 0,502 | 0,500 |
| $\langle S^2 \rangle$ | | 0,754 | | 0,754 | 0,750 |

ate, de asemenea, valorile medii pentru $S$ și $\langle S^2 \rangle$, care arată că funcția de undă UHF nu este o stare de spin pură, dar nici prea departe de aceasta.

Transformarea în orbitale naturale modifică numerele de ocupare și ele nu vor mai fi numere întregi. Valoarea medie a oricărei observabile nu este afectată de transformare.

Dacă rotunjim numerele de ocupare NO la cel mai apropiat întreg (această operație trebuie să păstreze numărul total de electroni) energia crește foarte puțin. Cu toate acestea, funcția de undă devine acum o stare de spin pură, după cum arată $S$ și $\langle S^2 \rangle$. În tabelul 5.23 sînt date și orbitalele moleculare de tip RHF și se observă că ele rămîn întrutotul similare cu orbitalele UHF corespunzătoare.

## Bibliografie


1. P. O. Löwdin, *Adv. Phys.*, **5**, 1 (1956).
2. F. R. Burden, R. M. Wilson, *Adv. Phys.*, **21** (94), 825 (1972).
3. I. Shavitt, M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **36**, 550 (1962).
4. E. Steiner, S. Sykes, *Mol. Phys.*, **23**, 643 (1972).
5. S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A**200**, 542 (1950).

6. H. Preuss, *Z. Naturf.*, **11**, 823 (1956); J. L. Withen, L. C. Allen, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3165 (1965).
7. M. Roche, J. C. Simon, *Theoret. Chim. Acta*, **27**, 165 (1972).
8. A. A. Frost, în *Modern Theoretical Chemistry* (Ed. H. F. Schaeffer III), Vol. 3, Plenum Press, New York, 1977.
9. W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657 (1969).
10. T. H. Dunning Jr., J. P. Hay, în *Modern Theoretical Chemistry* (Ed. H. F. Schaeffer III), Vol. 3, Plenum Press, New York, 1977.
11. G. Page, G. Ludwig, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5626 (1972).
12. J. A. Pople și colab., *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657 (1969), **52**, 2769 (1970), **53**, 932 (1970), **54**, 7241 (1971); *Mol. Phys.*, **27**, 209 (1974); *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 139 (1980).
13. B. Roos, P. Sieghbahn, *Theoret. Chim. Acta*, **17**, 199, 209 (1969).
14. A. Veillard, J. Demuynck, în *Modern Theoretical Chemistry* (Ed. H. F. Schaeffer III), Vol. 4, Plenum Press, New York, 1977.
15. G. Maroulis, Ph. D. Thesis, UCL, 1981; G. Maroulis, M. Sana, G. Leroy, *Internat. J. Quantum Chem.*, **19**, 43 (1981).
16. W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **52**, 2769 (1970).
17. S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1293 (1965); T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, **53**, 2823 (1970).
18. S. Huzinaga, C. Arnau, *J. Chem. Phys.*, **52**, 2224 (1970).
19. T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **55**, 716 (1971).
20. P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.*, **18**, 365 (1950).
21. L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 1367 (1931); J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **37**, 481 (1931).
22. K. R. Roby, *Mol. Phys.*, **28**, 1441 (1974).
23. V. R. Saunders, în *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics* (Eds. G. H. F. Diercksen, B. T. Sutcliffe, A. Veillard), Reidel, 1975, p. 347.
24. F. Oberheittinger, L. Baddii, *Tables of Laplace Transform*, Springer-Verlag, 1973.
25. H. S. Wall (Ed.), *Analytic Theory of Continuous Fractions*, Wiley, 1948, pp. 15, 350, 356; A. N. Khovanskii, *The Application of Continued Fractions and Their Generalizations to Problems in Approximation Theory* (Traducere de P. Wynn), Noordhoff, 1963, pp. 2, 144; P. J. Davis, în *Handbook of Mathematical Funcıions* (Eds. M. Abramowitz, I. A. Stegun), Dover, 1964, p. 263.
26. I. Shavitt, *Methods in Computational Physics*, Vol. 2, Academic Press, 1963, p. 1; V. R. Saunders, *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics*, Series C, Reidel, 1975, p. 366.
27. G. Szegö, *Orthogonal Polynomials*, American Mathematics Society, New York, 1959; H. F. King, M. Dupuis, *J. Comp. Phys.*, **21**, 144 (1976).
28. M. Dupuis, J. Rys, H. F. King, *J. Chem. Phys.*, **65**, 111 (1965).
29. M. Dupuis, J. Rys, H. F. King, *HONDO*, QCPE, no. 338, 1976.
30. H. F. King, M. Dupuis, *J. Comp. Phys.*, **21**, 144 (1976).
31. W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, J. A. Pople, *GAUSSIAN*-70, QCPE, no. 236, 1970.
32. M. Yoshimine, IBM Corp. Technical Report RJ 555, 1973; G. H. F. Diercksen, *Theoret. Chim. Acta*, **33**, 1 (1974); B. Roos, în *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics* (Eds. G. H. F. Diercksen, B. T. Sutcliffe, A. Veillard), Reidel, 1975, p. 251.
33. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951), **32**, 179 (1960); A. Veillard, în *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics* (Eds. G. H. F. Diercksen, B. T. Sutcliffe, A. Veillard), Reidel, 1975, p. 201.
34. J. A. Pople, R. K. Nesbet, *Chem. Phys. Lett.*, **22**, 571 (1954).
35. R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 335 (1960); R. McWeeny, in *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics* (Eds. G. H. F. Diercksen, B. T. Sutcliffe, A. Veillard), Reidel, 1975, p. 505.
36. P. O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 207 (1959).
37. H. Fukutome, *Prog. Theoret. Phys.*, **47**, 1156 (1972); T. Takabe, H. Fukutome, *Prog. Theoret. Phys.*, **56**, 689 (1976).
38. R. McWeeny, *Proc. R. Soc. London*, **A235**, 496 (1956); *Rev. Phys.*, **32**, 335 (1960); A. Veillard, în *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics* (Eds. G. H. F. Diercksen, B. T. Sutcliffe, A. Veillard), Reidel, 1975, pp. 226–233; P. de Mongolfier, A. Hoareau, *J. Chem. Phys.*, **65**, 2477 (1976).



18 — c. 361

39. R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **65**, 265 (1976).
40. I. H. Hillier, V. R. Saunders, *Internat. J. Quantum Chem.*, **4**, 503 (1970); *Proc. R. Soc. London*, **A320**, 161 (1970); *Internat. J. Quantum Chem.*, **7**, 699 (1973).
41. C. C. J. Roothaan, P. S. Bagus, in *Methods in Computational Physics* (Eds. B. Alder, S. Fernbach, M. Rotenberg), Vol. 2, Academic Press, 1963, p. 47.
42. H. F. King, R. E. Stanton, H. Kim, R. E. Wyatt, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1906 (1967).
43. C. E. Edminston, K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 457 (1963).
44. W. von Niessen, *J. Chem. Phys.*, **56**, 4249 (1972); *Theoret. Chim. Acta*, **27**, 9 (1972).
45. S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 296, 300 (1960); S. F. Boys, in *Quantum Theory in Atoms, Molecules and Solid State* (Ed. P. O. Löwdin), Academic Press, 1966, p. 253.
46. V. Magnasco, A. Perico, *J. Chem. Phys.*, **48**, 800 (1968).
47. R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **52**, 5001 (1970).
48. R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 335 (1960).
49. B. Roos, *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics* (Eds. G. H. F. Diercksen, B. T. Sutcliffe, A. Veillard), Reidel, 1975, p. 251.
50. P. Swanstrom, F. Hegelund, *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics* (Eds. G. H. F. Diercksen, B. T. Sutcliffe, A. Veillard), Reidel, 1975, p. 299.
51. R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **54**, 724 (1971).

# 6

# Unele aplicații ale chimiei cuantice: de la calcule la concepte

## 6.1. Analiza configurațională și conformațională

### 6.1.1. Conceptul structurii de echilibru

În capitolul anterior am văzut în ce mod putem realiza un calcul pentru o moleculă. S-a arătat că pentru o configurație, cu alte cuvinte pentru un aranjament dat al nucleelor constituente, funcția de undă și energia corespunzătoare pot fi obținute, în aproximația Born-Oppenheimer, prin rezolvarea ecuațiilor Hartree-Fock, sau aproximate în cadrul metodei LCAO, urmată sau nu de un calcul CI. În felul acesta energia este funcție de metoda utilizată, de setul de bază ales (prin intermediul parametrilor neliniari $\{\zeta\}$) și de cîțiva parametri moleculari interni $\{\bar{R}\}$, care definesc geometria sistemului.

Cînd am ales o metodă și un set de bază (adică $\{\zeta\}$ sînt fixați) rămîn ca variabile doar parametrii interni. Acest set de $3N-6$ componente ($3N-5$ pentru moleculele liniare) definește configurațiile și generează o hipersuprafață de energie într-un spațiu $3N-6$ dimensional. Hipersuprafața continuă ne va oferi informații nu numai asupra tuturor aranjamentelor posibile dar și asupra mișcărilor posibile ale nucleelor în „peisajul molecular". Pe hipersuprafață pot exista văi line, prăpăstii abrupte sau munți insurmontabili. Toate acestea restrîng realitatea moleculară la cîteva regiuni bine definite corespunzătoare cîtorva realități chimice. Este un adevăr incontestabil că o analiză detaliată a unor astfel de hipersuprafețe este foarte dificilă. În acest capitol nu intenționăm să dezvoltăm această analiză deoarece cea de a treia parte a cărții va fi dedicată acestui subiect; totuși pentru a putea ajunge la cîteva concepte importante trebuie să ne familiarizăm cu hipersuprafața și cu relațiile ei cu molecula.

Din motive mecanice, este clar că situația cea mai convenabilă, din punct de vedere energetic, pentru un sistem molecular va fi fundul unei gropi; cu toate acestea nu trebuie să uităm faptul că hipersuprafața descrie energia potențială a nucleelor și că energia totală a moleculei este ceva mai mare, deoarece trebuie aplicate cîteva corecții (cum ar fi ZPE, termică etc.) pentru a obține valoarea unei „observabile". Din punct de vedere matematic, admițînd că dispunem de o funcție analitică, care să descrie hipersuprafața, cea mai probabilă configurație a sistemului va fi un punct pe această suprafață, corespunzător valorii zero pentru oricare

din derivatele de ordinul întîi și a unor valori pozitive pentru derivatele de ordinul doi în raport cu toate variabilele spațiale. Un astfel de punct va reprezenta o structură de echilibru.

Pe o astfel de suprafață accidentată există multe puncte care corespund acestei situații și vor apărea multe minime corespunzătoare unor aranjamente stabile ale nucleelor. De aceea va trebui să găsim un *minim absolut* corespunzător celui mai stabil aranjament și celelalte *minime relative* care corespund altor aranjamente posibile (izomeri, conformeri, produși de reacție, complecși etc.). Aceste minime relative sînt corelate cu minimul absolut, pe care îl luăm ca referință, prin diferite tipuri de *procese chimice*, urmînd o *cale de reacție*. Aceasta este definită ca drumul de cea mai joasă energie de pe suprafață, care unește minimele de interes, trecînd printr-o *stare de tranziție* care este un maxim pe suprafață în lungul căii de reacție. Astfel, calea de reacție poate fi discutată în raport cu mișcarea nucleelor corespunzătoare unei evoluții concertate a parametrilor moleculari interni, evoluție ce descrie *coordonata de reacție*. Maximul local de energie în lungul coordonatei de reacție (adică energia stării de tranziție) este separat de minime printr-o barieră energetică, denumită în mod curent barieră de activare a procesului. Acestei stări de tranziție îi corespund cîteva proprietăți matematice cum ar fi : derivatele sale de ordinul întîi sînt nule, iar cele de ordinul doi sînt pozitive, cu excepția valorii corespunzătoare maximului în lungul coordonatei de reacție. În acest capitol, problemele care apar din analiza unor astfel de puncte particulare sînt întrucîtva trecute cu vederea deoarece ele vor fi studiate explicit în cea de a treia parte.

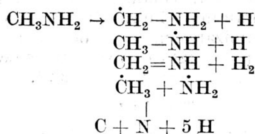
Putem clarifica afirmațiile făcute prin prezentarea unor exemple, plecînd de la o formulă chimică de tipul $C_4H_8$ sau $CH_5N$ :

a) Pentru $C_4H_8$ există cam 30 variabile care definesc hipersuprafața. Chimiștii știu că acestei formule îi corespund multe molecule : astfel ne putem gîndi la 1-butenă ; *cis* 2-butenă, *trans* 2-butenă, 2-metil-propenă, ciclobutan și metil ciclopropan.

Toate aceste molecule, deși diferite, se găsesc pe aceeași hipersuprafață, corespund unor minime aflate în diferite porțiuni ale suprafeței și sînt cunoscute ca izomeri. Una dintre ele este cea mai stabilă ; dintre celelalte, unele au energii cu cîteva kilocalorii per mol mai mult iar altele cu mai mult de 20 kcal $mol^{-1}$, depinzînd de energiile de izomerizare. În plus, 1-butena, de exemplu, deși corespunde la o moleculă mică, prezintă pe suprafață mai multe minime, corespunzătoare diferiților „conformeri". Unul dintre aceștia este cel mai stabil și este corelat cu ceilalți prin rotații în jurul legăturii CC a grupării metil și vinil, trecînd peste bariere rotaționale în lungul căii de rotație.

b) Pentru $CH_5N$, corespunzînd metilaminei, există mai multe minime absolute, deoarece, datorită simetriei, unii conformeri vor avea aceeași energie. În acest caz este posibilă rotația grupării metil în jurul legăturii CN, conducînd la o barieră de rotație, dar și o inversie a grupării amino peste o barieră de inversie conducînd după rotație la un minim echivalent. Este de la sine înțeles că rotația și inversia sînt două procese chimice cu totul diferite implicînd coordonate de reacție și energii diferite pe aceeași suprafață. Și mai mult, pot fi găsite multe alte minime pe marginea acestei

hipersuprafețe. Orice reacție chimică, plecînd de la, sau conducînd la metil-amină poate fi analizată pe aceeași hipersuprafață. Pentru exemplul dat vom putea considera reacțiile :




fiecare conducînd la o energie de reacție, la o cale de reacție în lungul cîtorva coordonate, care intersectează sau nu cîteva bariere de activare. Întrucît aceste aspecte sînt legate de reactivitatea chimică, le vom trata în capitolele următoare și vom continua acest capitol cu considerații practice privind stabilirea structurii de echilibru și analiza conformațională. În aplicațiile numerice vom folosi întotdeauna, ca exemplu, metil-amina.

### 6.1.2. Stabilirea structurii de echilibru

În general, cînd un chimist caută o structură de echilibru se fixează asupra acelor izomeri sau chiar conformeri care pot prezenta interes. În acest caz el trebuie să propună o structură inițială și să calculeze punctul de pe hipersuprafață corespunzător acestei structuri. Cum intuiția sa chimică este de cele mai multe ori suficient de bună, structura de echilibru nu va fi prea depărtată de structura propusă și această structură poate fi ușor obținută deoarece ne aflăm într-o regiune cuadratică a hipersuprafeței.

Mai întîi va trebui să construim o geometrie moleculară. Parametrii inițiali vor fi găsiți în tabelele de distanțe interatomice [1] dacă se cunoaște structura stabilită experimental, sau ne vom referi la o geometrie standard [2]. Apoi va trebui să transformăm parametrii interni în coordonate carteziene. În acest scop există multe programe în catalogul QCPE [3], dar în mod curent este utilizată tehnica matricei $Z$ propusă de Pople și coautorii [4]. În această tehnică cele $3N$ coordonate carteziene sînt reduse la $3N-6$ variabile printr-o alegere adecvată a axelor carteziene. O alegere uzuală este :

| | |
|---|---|
| Primul atom de origine : | $x_1 = y_1 = z_1 = 0$ |
| Al doilea atom în lungul axei $z$ : | $x_2 = y_2 = 0$ |
| Al treilea atom în planul $xz$ : | $y_3 = 0$ |

În general originea este un atom, dar poate fi și un punct ales datorită unei simetrii locale, în care caz vom numi acest punct, *atom fictiv*. Uneori atomii fictivi pot fi introduși pentru a fixa unii parametri de interes cum ar fi, de exemplu, unghiul de elevație al unui atom în raport cu un plan. În acest caz numărul parametrilor interni poate crește artificial. Acești parametri artificiali pot fi fixați de la început deoarece ei nu sînt de interes chimic.

Optimizarea structurii necesită $3N-6$ parametri : mai mulţi parametri introduc parametrii de optimizare inutili şi dependenţe liniare care pot încetini procesul, în timp ce mai puţini parametri corespund la o optimizare limitată, care nu va conduce la o structură de echilibru, ci la un punct de pe hipersuprafaţă optimizat în anumite condiţii restrictive (acesta este cazul în optimizarea unei căi de reacţie).

În tabelul 6.1 este prezentată ca exemplu molecula de metilamină utilizînd tehnica matricei $Z$ pe o geometrie standard.

*Tabelul 6.1*

Matricea $Z$ pentru o geometrie standard a metilaminei

| | Lungimea legăturii | | Unghiul de legătură | | Unghiul diedru | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | | | | | | | |
| N | CN | 1,47 | | | | | |
| $D_1$ | $ND_1$ | 1,00 | $CND_1$ | 126,00 | | | |
| $D_2$ | $ND_2$ | 1,00 | $D_1ND_2$ | 90,00 | $CND_2$ ; | $D_1ND_2$ | 0,0 |
| $H_1$ | $CH_1$ | 1,09 | $NCH_1$ | 109,47 | $H_1CN$ ; | $D_2NC$ | 0,0 |
| $H_2$ | $CH_2$ | 1,09 | $NCH_2$ | 109,47 | $H_2CN$ ; | $H_1CN$ | 120,0 |
| $H_3$ | $CH_3$ | 1,09 | $NCH_3$ | 109,47 | $H_3CN$ ; | $H_1CN$ | 240,0 |
| $H_4$ | $NH_4$ | 1,01 | $D_1NH_4$ | 54,735 | $H_4ND_1$ ; | $D_2ND_1$ | 90,0 |
| $H_5$ | $NH_5$ | 1,01 | $D_1NH_5$ | 54,735 | $H_5ND_1$ ; | $D_2ND_1$ | 270,0 |

Parametrul de optimizare (— — —).

În prima coloană sînt date distanţele de legătură, în cea ce a doua unghiurile de legătură, iar în ultima unghiurile diedre dintre planurile definite de legături. În figura 6.1 este reprezentată, mai explicit, configuraţia corespunzătoare.

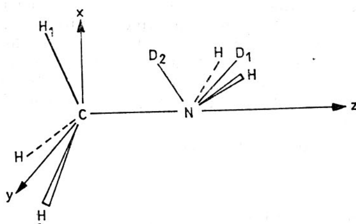



Fig. 6.1.—Configuraţia metilaminei.

Deoarece mai tîrziu vom discuta rotaţia grupării metil şi inversia grupării amino, în această configuraţie s-au introdus doi atomi fictivi pentru a defini unghiul de elevaţie al grupării amino în raport cu legătura CN.

Cu aceste date putem începe procesul de stabilire a structurii de echilibru utilizînd tehnica gradientului sau a forței. Această metodă se bazează pe faptul că pentru o structură de echilibru derivata de ordinul întîi a hipersuprafeței de potențial se anulează sau, în termeni mai fizici, deoarece gradientul unui potențial este o forță, structura de echilibru va fi aceea pentru care forțele reziduale care acționează asupra nucleelor sînt nule. Plecînd de la o structură inițială propusă, se poate calcula energia și derivata sa.

Gradientul va tinde către un minim și putem modifica structura inițială propusă deplasîndu-ne în direcția forței cu un anumit pas. Repetînd operația, vom atinge după cîțiva pași convergența și deci minimul local. O descriere mai detaliată a acestei metode va fi dată în cea de a treia parte a cărții, iar pentru moment această tehnică este ilustrată, pe metilamină, în tabelul 6.2 unde sînt date forțele calculate pentru structura inițial aleasă, folosind $3N-6$ parametri de interes.

*Tabelul 6.2*

Forțele calculate pentru metilamină folosind un set de bază STO—31 și $3N-6$ parametri semnificativi (u.a.)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Energie totală: | — 94,0299759 | | | | |
| CN | 0,08704 | | | | |
| | | $CND_1$ | −0,02860 | | |
| $CH_1$ | 0,03133 | $NCH_1$ | 0,10733 | $H_1CN$; $D_2CN$ | 0,0 |
| $CH_2$ | −0,01270 | $NCH_2$ | 0,01541 | $H_2CN$; $H_1CN$ | −0,60883 |
| $CH_3$ | −0,01270 | $NCH_3$ | 0,01541 | $H_3CN$; $H_1CN$ | −0,60883 |
| $NH_4$ | 0,16006 | $D_1NH_4$ | −0,05090 | | |
| $NH_5$ | 0,16006 | $D_1NH_5$ | −0,05090 | | |

Valorile finale obținute la nivelul STO—3G sînt prezentate în tabelul 6.3. Rezultatele optimizate sînt obținute cu o toleranță în energie de aproximativ 1,8 kcal $mol^{-1}$ și relevă comportarea parametrilor interni (adică în raport numai cu planul de simetrie).

*Tabelul 6.3*

Rezultatele optimizării finale pentru $CH_3NH_2$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Matricea *Z* (angstromi și grade) | | | | | |
| CN | 1,4855 | | | | |
| $ND_1$ | | 180-α | 119,08 | | |
| $ND_2$ | | | | | |
| $CH_1$ | 1,0931 | $NCH_1$ | 113,74 | θ | 0,0 |
| $CH_2$ | 1,0888 | $NCH_2$ | 109,14 | $H_2CN$; $H_1CN$ | 120,93 |
| $CH_3$ | 1,0888 | $NCH_3$ | 109,14 | $H_3CN$; $H_1CN$ | 239,07 |
| $NH_4$ | 1,0333 | $D_1NH_4$ | 52,20 | | |
| $NH_5$ | 1,0333 | $D_1NH_5$ | 52,20 | | |
| Energia STO — 3G; — 94,0328587 (u.a.) | | | | | |
| Forțe (u.a.) | | | | | |
| CN | −0,00007 | | | | |
| | | 180-α | −0,00007 | | |
| | | | | θ | 0,0 |
| $CH_1$ | 0,00030 | $NCH_1$ | −0,00058 | $H_2CN$; $H_1CN$ | 0,00125 |
| $CH_2$ | −0,00051 | $NCH_2$ | −0,00005 | $H_3CN$; $H_1CN$ | −0,00125 |
| $CH_3$ | −0,00051 | $NCH_3$ | −0,00005 | | |
| $NH_4$ | 0,00050 | $DNH_4$ | 0,00001 | | |
| $NH_4$ | 0,00050 | $DNH_5$ | 0,00001 | | |

### 6.1.3. O analiză conformațională

Acum să studiem comportarea moleculei de metilamină. Se poate roti ușor gruparea metil? Este posibilă inversarea grupării amino? Pentru a răspunde la aceste întrebări va trebui explorată hipersuprafața în apropierea structurii de echilibru.

Întrucît tehnica forței pare foarte oportună, o vom utiliza în optimizarea structurilor în apropierea echilibrului, dar vor trebui introduse unele condiții restrictive, pentru a evita întoarcerea iremediabilă la structura inițială. Pentru aceasta vom defini doi parametri: unghiul de elevație $\alpha$ al grupării amină, și unghiul de rotație $\theta$ al grupării metil. Geometria optimizată relevă faptul că gruparea metil se abate foarte puțin de la simetria corespunzătoare unei axe de gradul al treilea. Cum această abatere este nesemnificativă, în cele ce urmează vom considera că după o rotație de 120° vom obține o structură identică cu cea optimizată. În tabelul 6.4 sînt date cîteva valori relative ale energiei pentru puncte complet optimizate ale hipersuprafeței prezentate în figura 6.2.

*Tabelul 6.4*

Energiile relative ale procesului de rotație-inversie pentru metilamină (kcal mol$^{-1}$)

| $\alpha$ \ $\theta$ | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 |
|---|---|---|---|---|---|
| 60 | 0 | 1,25 | 2,79 | 1,25 | 0,0 |
| 30 | 5,98 | 6,82 | 7,67 | 6,82 | 5,98 |
| 0 | 10,47 | 10,47 | 10,47 | 10,47 | 10,47 |

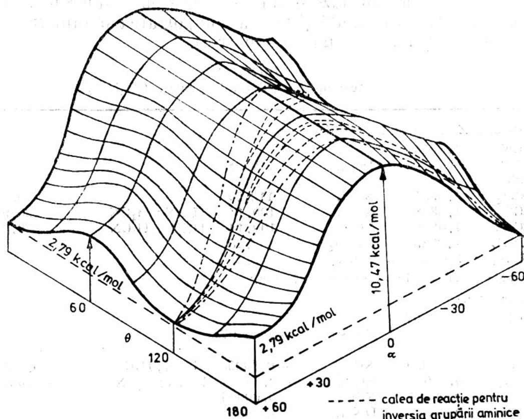



Fig. 6.2. — Hipersuprafața de energie pentru rotația și inversia în metilamină.

Analiza acestor date arată că rotaţia necesită aproximativ 2,79 kcal $mol^{-1}$ pentru a traversa bariera în timp ce inversia necesită 10,47 kcal $mol^{-1}$. În structura sa plană metilamina se roteşte liber fără energie de activare. Aceste calcule pot fi rafinate puţin, de exemplu, permiţînd unghiului $\alpha$ să se relaxeze cînd $\theta$ se schimbă. În general, la fel ca şi în exemplul nostru, $\alpha$ se schimbă cu mai puţin de 1° şi bariera complet optimizată devine 2,77 kcal $mol^{-1}$ în loc de 2,79 kcal $mol^{-1}$.

În timpul rotaţiei, geometria nu se schimbă semnificativ, dar legătura CN şi unghiurile se modifică lin cînd se trece de la o valoare la alta. Situaţia este puţin diferită pentru inversie. Deoarece în structura plană a grupării amină, hibridizarea atomului de azot este de tip $sp^2$, lungimea legăturii CN se micşorează cu aproximativ 0,035 Å, unghiul HNH creşte la 120,9°, în timp ce lungimea legăturii NH se micşorează cu 0,025 Å.

Aceste variaţii dovedesc reorganizări electronice importante, necesitînd comentarii şi critici în plus privind exactitatea rezultatelor noastre.

### 6.1.4. Compararea cu experimentul

Cînd comparăm rezultatele teoretice cu valorile experimentale trebuie avut în vedere că unele diferenţe pot apărea datorită calculelor aproximative. De aceea este necesară o verificare a exactităţii rezultatelor teoretice.

#### 6.1.4.1. Structura de echilibru

Deşi setul de bază este demultiplicat şi conduce la structuri foarte bune, dimensiunea sa mică poate induce o conformaţie absolută falsă, datorită faptului că unele orientări completează setul de bază limitat mai bine decît le-ar completa altele. O extindere a setului de bază la unul mai mare ar releva acest fapt.

#### 6.1.4.2. Rezultatele energetice

Originea erorilor constă în două aproximaţii : prima se referă la limitarea setului de bază, ceea ce conduce la o eroare de bază, cea de a doua eroarea de corelaţie datorată aproximaţiei Hartree-Fock. Deoarece în principal ne interesează diferenţele dintre energii, în anumite condiţii poate să apară o anulare a erorilor. Se admite că la conservarea numărului şi naturii perechilor de electroni eroarea de corelaţie rămîne constantă. Acest lucru se întîmplă în cazul rotaţiei grupării metil, astfel că barierele de rotaţie vor fi corect calculate. În cazul inversiei, schimbarea stării de hibridizare a atomului de azot, conducînd la reorganizări electronice importante, va introduce erori care nu mai pot fi neglijate. Geometria structurii plane relevă clar acest fapt, astfel că pentru obţinerea unor rezultate bune trebuie să fie introdusă corelaţia.

Cele arătate mai sus aduc o critică exactităţii suprafeţei de energie potenţială, dar pentru a compara rezultatele teoretice cu valorile experi-

mentale, trebuie să adăugăm energia de nul, ZPE, şi corecţiile termice. Se admite că acestea sînt constante cînd facem o comparaţie între barierele energetice şi valorile experimentale.

Aceasta nu este în mod necesar adevărat deoarece, de exemplu, structura plană descrie o stare de tranziţie care a pierdut un grad de vibraţie devenit imaginar. Astfel, datorită diferitelor surse de erori care pot să apară, la calcularea energiilor de inversie trebuie acordată o atenţie deosebită. Pentru barierele de rotaţie rezultatele sînt de cele mai multe ori încurajatoare, sugerînd că erorile se anulează în lungul rotaţiei grupărilor. În plus, rezultatele obţinute fără o optimizare completă şi utilizînd geometrii standard sînt în mod obişnuit destul de bune pentru a putea fi comparate cu valorile experimentale [5].

## 6.2. Structura electronică a moleculelor

Acest paragraf este dedicat unei descrieri statice a structurii electronice a moleculelor. Subiectul este evident corelat cu problema legăturii chimice, discutată din punctul de vedere al teoriei lojelor în cîteva paragrafe din Partea I. Nu vom studia explicit natura legăturii chimice deoarece acest subiect este analizat în profunzime în multe articole şi cărţi bine cunoscute [6—8].

Scopul principal al acestui paragraf este acela de a arăta că metoda orbitalelor localizate nu numai că dă un suport teoriei electronice clasice a legăturii chimice, dar permite o generalizare a teoriei lojelor la moleculele mari. Vom descrie mai întîi, pe scurt, teoria lui Linnett asupra structurii electronice a moleculelor bazată pe regula cuartetului dublu.

### 6.2.1. Teoria lui Linnett

În teoria valenţei a lui Lewis, legăturile covalente dintre atomi sînt formate prin punerea în comun a perechilor de electroni. Această împerechere a electronilor care conducea la octeţi stabili era considerată ca forţa conducătoare în formarea legăturii. În structurile moleculare ale lui Lewis, electronii participanţi sînt reprezentaţi prin puncte între atomii legaţi. Şi mai mult, după descoperirea spinului, electronii împerechiaţi erau recunoscuţi ca avînd spinii opuşi. Astfel, de exemplu, structura electronică a moleculei de metan poate fi reprezentată prin formule de tipul :

ultima fiind reprezentarea modernă folosită de obicei de chimişti. Completată de către teoria rezonanţei [6, 9], teoria electronică a lui Lewis privind legătura chimică s-a bucurat de un succes deosebit oferind o descriere statică a poziţiilor medii ale perechilor de electroni în cele mai multe sisteme de tip strat-închis. În acest paragraf vom arăta că teoria lui Lin-

nett [7] oferă o descriere mai detaliată a structurilor electronice, în particular în cazul sistemelor de tip strat-deschis. Această teorie se bazează pe conceptul de corelație a sarcinii și spinului electronilor, care este evidentă avînd în vedere interacțiile Coulomb și Pauli dintre particule de aceeași sarcină și același spin. Mai explicit, electronii care au același spin tind să se evite unul pe celălalt mai mult decît electronii cu spini opuși, care se influențează numai în virtutea sarcinii lor negative. Aceasta este o justificare calitativă a conceptului de pereche electronică care stă la baza teoriei moderne a valenței.

În continuare vom rezuma principalele rezultate ale teoriei lui Linnett. Să considerăm mai întîi un ansamblu de particule neîncărcate avînd spini care sînt dispuși pe un cerc. Calculele explicite arată că este satisfăcător să se considere două seturi de particule în conformitate cu spinul lor. Cea mai probabilă dispunere a particulelor este aceea în care particulele fiecărui set sînt cît mai depărtate posibil unele de altele. Dacă cele două seturi conțin același număr de particule, cea mai probabilă configurație este aceea în care particulele sînt împerecheate. Dacă cele două seturi conțin numere diferite de particule, atunci probabilitatea nu depinde de dispunerea mutuală a celor două seturi. Pentru electronii (particule încărcate negativ) cu același spin efectele corelației sarcinii se vor adăuga evident efectelor corelației spinilor, dar pentru electronii cu spini opuși efectele corelației sarcinii vor opera în sens opus efectelor corelației spinilor. Astfel în sistemele strat-închis, corelația sarcinii tinde să reducă probabilitatea formării de perechi. În scopul utilizării pentru atomi, teoria lui Linnett trebuie să fie generalizată pentru trei dimensiuni. În acest caz va trebui să căutăm cea mai probabilă dispunere a electronilor pe o sferă. Pentru atomii care au un strat de valență $L$, numărul maxim de electroni cu un anumit spin va fi patru. Presupunînd că electronii sînt aproximativ echidistanți față de nucleu, este ușor de anticipat configurația cea mai probabilă a electronilor cu același spin :

| Numărul electronilor | Cea mai probabilă configurație |
|---|---|
| 2 | liniară |
| 3 | triunghi echilateral |
| 4 | tetraedru |

Aceste rezultate sugerează următorul aranjament al celor opt electroni din stratul exterior al neonului : patru electroni cu spinii paraleli vor fi dispuși în vîrfurile unui tetraedru regulat, iar ceilalți patru avînd spinii opuși celor din primul set vor avea un aranjament similar. Este de așteptat ca efectele de corelație dintre electronii fiecărui set să fie foarte puternice, în timp ce corelația dintre cele două seturi tetraedrice să fie relativ mică. Cea mai probabilă configurație a celor opt electroni, sugerată de aceste considerații este prezentată în figura 6.3 a. Anionul de fluor are aceeași structură electronică.

Astfel, teoria lui Linnett înlocuiește octetul lui Lewis corespunzător la patru perechi de electroni cu spini opuși, printr-un cuartet dublu corespunzător la două seturi de cîte patru electroni avînd același spin, în cadrul aceluiași set. Compararea celor două modele este prezentată în figura 6.3 b.

Structura electronică a moleculelor poate fi anticipată utilizînd regula cuartetului dublu, care afirmă că fiecare corp atomic trebuie să fie înconjurat de două seturi a cîte patru electroni slab corelați. Totuși trebuie subliniat că în anumite condiții cele două seturi pot fi contopite dacă aceasta conduce la o scădere a energiei potențiale a sistemului.

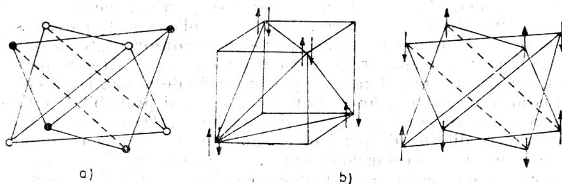
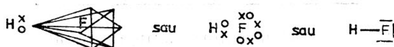



Fig. 6.3. — (a) Structura electronică a anionilor $F^-$; (b) Comparație între modelele Linnett și Lewis pentru anionul $F^-$. Reprodusă cu permisiunea C.N.R.S. Gauthier-Villars.

Metoda Linnett de a găsi structura electronică a unei molecule constă în localizarea electronilor de valență în jurul corpurilor atomice luînd în considerare efectele de corelație a sarcinii și spinului și de scăderea energiei potențiale în regiunile situate între corpurile atomice. Ca o aplicație a acestei metode vom încerca să găsim structura electronică a acidului fluorhidric HF. În acest scop, să analizăm ce se întîmplă cînd un proton se apropie de un anion de fluor. Doi electroni de spin opus vor fi atrași în regiunea de joasă energie potențială situată între $H^+$ și corpul atomic al fluorului. Altfel spus, două vîrfuri a două seturi tetraedrice vor coincide în această regiune, celelalte vîrfuri fiind totdeauna separate datorită repulsiei coulombiene dintre electroni. Astfel, structura electronică a HF poate fi descrisă în felul următor :




Semnul (×) și cercul (○) reprezintă electronii cu spinul α, respectiv spinul β. Astfel, legătura HF este formată dintr-o pereche de electroni cu spinii opuși împărțiți între cei doi atomi. Conform lui Linnett, aceasta este o pereche spațială reprezentată printr-o linie groasă deoarece cei doi electroni ocupă același orbital spațial (legătură). Celelalte perechi de electroni cu spinii opuși (reprezentați prin linii subțiri) nu vor ocupa același orbital spațial. Prin urmare ele nu vor fi considerate ca adevărate perechi neparticipante în sens Lewis.

Astfel, în general, regula octetului va fi înlocuită prin regula cuartetului dublu, conform căreia fiecare corp atomic tinde să fie înconjurat de două seturi de cîte patru electroni, dispuși în vîrfurile a două tetraedre. care pot fi eventual contopite. Într-o moleculă, numărul de electroni de un anumit spin dat este, în general, mai mare ca patru și trebuie să utilizăm datele din tabelul 6.5, unde sînt prezentate cele mai stabile aranjamente pentru seturi de doi pînă la șapte electroni.

În cele ce urmează vom descrie cîteva rezultate caracteristice obținute prin utilizarea procedeului Linnett, considerînd numai compuși covalenți. În unele cazuri pot fi propuse mai multe structuri, alegerea celei mai probabile făcîndu-se, de cele mai multe ori, pe baza unor argumente empirice.

*Tabelul 6.5*

Cele mai probabile aranjamente pentru diferite numere de electroni

| Număr | Aranjamente |
|---|---|
| 2 | |
| 3 | |
| 4 | |
| 5 | |
| 6 | |
| 7 | |

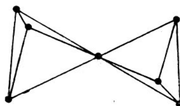
În tabelul 6.6 sînt schematizate structurile electronice ale unor serii de sisteme diatomice. Informații suplimentare asupra acestor rezultate pot fi găsite în cartea lui Linnett [7], unde un loc special îl ocupă problema alegerii celei mai bune structuri.

Pentru a clarifica rezultatele prezentate în tabelul 6.6 vom examina un exemplu specific, acela al moleculei de fluor. Aceasta conţine 14 electroni de valenţă, şapte avînd spinul $\alpha$ ( $\uparrow$ sau $\times$) şi şapte spinul $\beta$ ( $\downarrow$ sau $\circ$). Cel mai probabil aranjament al fiecărui set este :

*Tabelul 6.6*

**Structurile Linnett pentru compuşi diatomici**

| Numărul electronilor de valenţă | Compus | Structura Linnett | Structura convenţională |
|---|---|---|---|
| 9 | CN, $N_2^+$, $CO^+$ | $\times A \begin{smallmatrix}\times\circ\\ \times\circ\\ \times\circ\end{smallmatrix} B \begin{smallmatrix}\times\\ \circ\end{smallmatrix}$ | $\times A\equiv B\,|$ |
| 10 | $N_2$, $CN^-$, CO, $NO^+$, $C_2^{2-}$ | $\begin{smallmatrix}\times\\ \circ\end{smallmatrix} A \begin{smallmatrix}\times\circ\\ \times\circ\\ \times\circ\end{smallmatrix} B \begin{smallmatrix}\times\\ \circ\end{smallmatrix}$ | $|A\equiv B|$ |
| 11 | NO, $O_2^+$ | $\circ\begin{smallmatrix}\times\\ \times\end{smallmatrix} A \begin{smallmatrix} & \circ\\ \times & \circ\\ \times & \circ\end{smallmatrix} B \begin{smallmatrix}\times\\ \times\end{smallmatrix}\circ$ | $|\overset{\times}{A}\overset{\circ}{=}\overset{\times}{B}|$ |
| 12 | $O_2$, $NO^-$ | $\circ\begin{smallmatrix}\times\\ \times\\ \times\end{smallmatrix} A \times \begin{smallmatrix}\circ\\ \circ\\ \circ\end{smallmatrix} B \begin{smallmatrix}\times\\ \times\\ \times\end{smallmatrix}\circ$ | $|\overset{\times}{\underset{\times}{A}}\overset{\circ}{\underset{\circ}{-}}\overset{\times}{\underset{\times}{B}}|$ |
| 13 | $O_2^-$ | $\begin{smallmatrix}\circ\times\\ \circ\times\\ \times\end{smallmatrix} A \times \begin{smallmatrix}\circ\\ \circ\end{smallmatrix} B \begin{smallmatrix}\times\circ\\ \times\circ\\ \times\circ\end{smallmatrix}$ | $|\overset{\times}{\underline{A}}\overset{\circ}{—}\overset{\times}{\underline{B}}|$ |
| 14 | $F_2$ | $\begin{smallmatrix}\circ\times\\ \circ\times\\ \circ\times\end{smallmatrix} A \times\circ B \begin{smallmatrix}\times\circ\\ \times\circ\\ \times\circ\end{smallmatrix}$ | $|\bar{\underline{A}}—\bar{\underline{B}}|$ |



Vîrfurile ( $\times$ sau $\circ$) coincid în regiunea de joasă energie potenţială dintre corpurile celor doi atomi de fluor, electronii corespunzători formînd o pereche spaţială. Celelalte vîrfuri ale celor două seturi nu coincid dar sînt dispuse într-un aranjament stelat. Astfel nu vor exista adevărate perechi de electroni neparticipanţi în jurul celor două corpuri atomice. Obţinem astfel, următoarele reprezentări ale structurii electronice $F_2$ :

În această moleculă este respectată regula cuartetului dublu.

În toţi compuşii prezentaţi în tabelul 6.6 (exceptînd pe aceia cu nouă electroni de valenţă), fiecare atom are un octet format din patru electroni cu un anumit spin şi alţi patru cu spin opus. Teoria lui Linnett este foarte folositoare pentru înţelegerea existenţei, stabilităţii şi chiar a reactivităţii compuşilor diatomici. Această teorie poate fi uşor extinsă la speciile triatomice şi tetraatomice dar nu şi la sisteme mai mari, în care caz utilizarea ei devine, în general, foarte intuitivă, dar rezultatele la fel de ambigue ca şi cele ale teoriei rezonanţei.

### 6.2.2. Metoda orbitalelor localizate

#### 6.2.2.1. O privire generală asupra metodei de localizare Boys

Este bine cunoscut faptul că orbitalele moleculare SCF obţinute prin procedeul Hartree-Fock-Roothaan nu sînt unic definite. Orbitalele canonice care diagonalizează matricea Hartree-Fock sînt delocalizate pe întreg sistemul şi sînt folositoare în particular cînd se studiază stările excitate şi ionizate ale moleculelor. Este de obicei posibil ca printr-o transformare unitară adecvată să se localizeze aceste orbitale în anumite regiuni ale spaţiului molecular, regiuni care corespund conceptelor clasice de corp atomic, legătură sau pereche neparticipantă. Astfel vom obţine o descriere a structurii electronice care este foarte apropiată de cea uzuală şi care este de un interes particular în descrierea legăturilor chimice în sistemele moleculare.

Trebuie subliniat că metodele localizate şi delocalizate sînt complet echivalente deoarece conduc la aceleaşi funcţii de undă şi proprietăţi moleculare.

După cum s-a arătat în capitolul 5, orbitalele moleculare localizate pot fi obţinute utilizînd un criteriu al localizării spaţiale propus de Boys [10], prin care o transformare unitară maximizează suma pătratelor distanţelor orbitale ale centroizilor faţă de o origine definită arbitrar a sistemului de coordonate molecular. Metoda Boys furnizează date privind forma orbitalelor moleculare localizate (LMO), poziţia centroidului de sarcină a fiecărui LMO şi dispersia în jurul acestui centroid.

Procedeul Boys ne permite relocalizarea nu numai a orbitalelor moleculare dublu ocupate ale sistemelor strat-închis, ci şi a orbitalelor simplu ocupate obţinute prin metoda UHF [11]. În acest caz, centroizii de sarcină dau exact aceeaşi descriere a structurilor electronice ca şi metoda Linnett. Astfel se poate sublinia că procedeul de localizare Boys reprezintă matematizarea teoriei calitative a lui Linnett. În acest fel poate fi înţeleasă corect semnificaţia simbolurilor Linnett (× sau ○) ; putem admite că aceste simboluri nu reprezintă electroni localizaţi ci centroizii de sarcină ai orbitalelor localizate. Cu această interpretare teoria lui Linnett este în concordanţă mai bună cu ideile mecanicii cuantice, ca de exemplu caracterul ondulatoriu al electronilor care împiedică localizarea lor. Metoda orbitalelor localizate ne permite să interpretăm, să justificăm şi să generalizăm teoria lui Linnett. Figura 6.4 demonstrează echivalenţa perfectă dintre descrierea structurilor electronice cu ajutorul centroizilor de sarcină şi cu ajutorul simbolurilor Linnett.

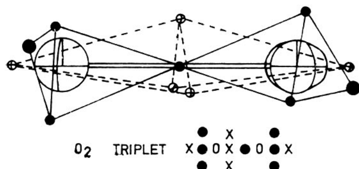



Fig. 6.4. — Structura electronică a $O_2$ ($^3\Sigma_g$). Reprodusă cu permisiunea C.N.R.S. Gauthier-Villars.

*Tabelul 6.7*

**Structura electronică a unor sisteme de strat-deschis. Reprodusă cu permisiunea C.N.R.S. Gauthier-Villars**

| Sistem | Numărul de centroizi $\alpha$ | Numărul de centroizi $\beta$ | Structura electronică | Reprezentarea |
|---|---|---|---|---|
| Carbon ($^3$p) | 3 | 1 | | |
| Carbon ($^5$s) | 4 | 0 | | |
| Azot | 4 | 1 | | |
| Oxigen | 4 | 2 | | |
| Fluor | 4 | 3 | | |
| CH (cuadruplet) | 4 | 1 | | :C•×H |
| $B_2$ (triplet) | 4 | 2 | | B••B |
| CN | 5 | 4 | | •C•×N×• |
| NO | 6 | 5 | | ×:N×•O:× |
| $O_2$ (triplet) | 7 | 5 | | ×•O×•O•× |

#### 6.2.2.2. Cîteva exemple de aplicare a metodei LMO

*Sistemele strat-deschis*

Structurile electronice ale unei serii de atomi, radicali şi diradicali sînt date în tabelul 6.7. Centroizii de sarcină ai orbitalelor corpului atomic care sînt localizaţi pe nuclee nu sînt indicaţi. Evident aranjamentul spaţial al centroizilor de un spin dat ($\alpha$ sau $\beta$) depinde de numărul lor (vezi şi tabelul 6.5), iar distanţa dintre centroizii $\alpha$ (sau $\beta$), este mai mare decît distanţa dintre centroizii care corespund la spin-orbitalele $\alpha$, respectiv $\beta$. Acest rezultat este o ilustrare a ideii de bază a teoriei Linnett, conform căreia corelaţia dintre electronii cu acelaşi spin este mai puternică decît corelaţia dintre electronii cu spinii opuşi.

În atomul de oxigen, distribuţia centroizilor nu indică existenţa perechilor spaţiale. În sistemul CH, prezenţa a doi centroizi ($\alpha$ şi $\beta$) lîngă H sugerează existenţa unei legături covalente între cei doi atomi. Structurile electronice ale $\dot{C}N$, NO şi $O_2$ sînt identice cu cele ale teoriei Linnett, dar pentru radicalul $\dot{C}N$, acest autor propune o altă structură. În compuşii diatomici homonucleari centrele celor două poliedre coincid cu centrul de greutate al sarcinilor negative ale sistemului, iar în moleculele diatomice heteronucleare centrele poliedrelor sînt separate şi centroizii sînt atraşi în apropierea celui mai pozitiv corp atomic.

În figurile 6.5, 6.6 şi 6.7 sînt prezentate alte exemple de structuri electronice obţinute prin metoda LMO pentru sisteme diatomice, iar în

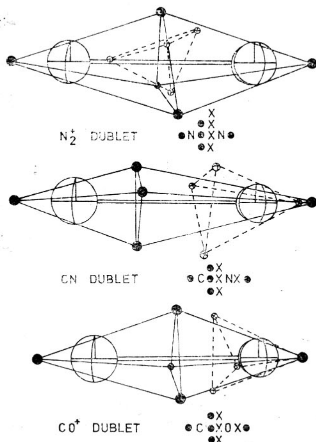



Fig. 6.5. — Structura electronică a unui sistem strat-deschis cu nouă electroni de valenţă. Reprodusă cu permisiunea C.N.R.S. Gauthier-Villars.

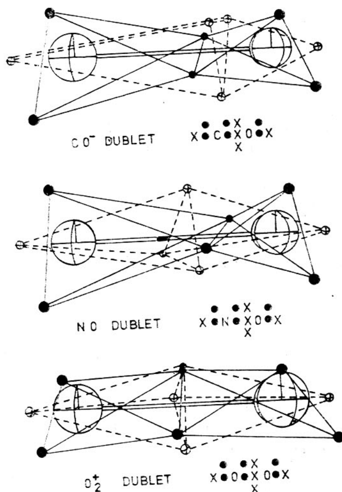



Fig. 6.6. — Structura electronică a unui sistem de strat-deschis cu unsprezece electroni. Reprodusă cu permisiunea C.N.R.S. Gauthier-Villars.

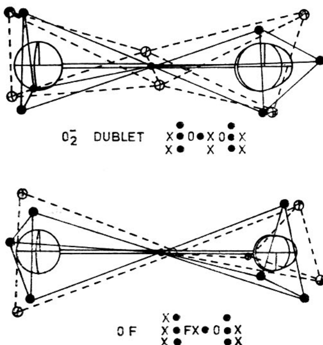



Fig. 6.7. — Structura electronică pentru $O_2^-$ și FO (treisprezece electroni de valență). Reprodusă cu permisiunea C.N.R.S. Gauthier-Villars.

tabelul 6.8 se găsesc cîteva exemple de compuși poliatomici de tip strat-deschis. Aceste rezultate reflectă posibilitatea folosirii generale a metodei LMO.

*Tabelul 6.8*

Structura electronică a unor sisteme poliatomice cu strat-deschis. Reprodusă cu permisiunea C.N.R.S. Gauthier-Villars

| Sistem | Număr de centroizi $\alpha$ | Număr de centroizi $\beta$ | Notația |
|---|---|---|---|
| HCO | 6 | 5 | H×•C:×O:× |
| $CO_2^+$ | 8 | 7 | ×•O:×C×:O•× |
| NCO | 8 | 7 | ×•N:×C×:O:× |
| $NO_2$ | 9 | 8 | :×O:×N:×O×: |
| $ClO_2$ | 10 | 9 | ×:O×•Cl×•O:× |
| $NO_3$ | 12 | 11 | :×O×:N×:(×•O×:)(×•O:×) |

*Sistemele strat-închis*

Pentru sistemele strat-închis, metodele RHF și UHF conduc la rezultate identice și orbitalele moleculare sînt dublu ocupate. Procedeul localizării Boys ne indică în acest caz pozițiile centroizilor de sarcină asociați cu diferitele perechi de electroni ale sistemului.

De aceea nu mai este posibilă obținerea unor structuri electronice de tip Linnett; acestea vor fi de fapt structuri de tip Lewis, fiecare centroid corespunzînd la o pereche de electroni cu spinii opuși. În tabelele 6.9

*Tabelul 6.9*

Structura electronică a speciilor diatomice cu strat-închis. Reprodusă cu permisiunea C.N.R.S. Gauthier-Villars

| Moleculă | Electroni de valență | Centroizi | Structură | Notație | Cazuri similare |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_2$ | 8 | 4 | C C | $\|C{=}C\|$ | $CN^+$ |
| $N_2$ | 10 | 5 | N N | $\|N{\equiv}N\|$ | $C_2^{2-}$, $CN^-$, $NO^+$, CO, HCN |
| HNO | 12 | 6 | N O | $H{-}\bar{N}{=}O\rangle$ | $N_2H_2$ |
| $O_2^{2-}$ | 14 | 7 | O O | $\|\bar{O}{-}\bar{O}\|$ | $N_2H_4$ |

şi 6.10 sînt prezentate structurile cîtorva molecule diatomice şi a cîtorva sisteme poliatomice de tip strat-închis.

*Tabelul 6.10*

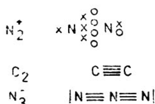
**Structura electronică a speciilor poliatomice cu strat-închis. Reprodusă cu permisiunea C.N.R.S. Gauthier-Villars**

| Număr de corpuri atomice | Număr de centroizi | Structură | Notație | Exemple |
|---|---|---|---|---|
| 3 | 8 | a) Caz simetric | \|A≡B≡C\| | $NO_2^+$, $CO_2$, $N_3^-$, $CN_2^{2-}$ |
| | | b) Caz asimetric | \|A≡B—C\| | $CNO^-$, $N_2O$, $NCO^-$ |
| 3 | 9 | | \|B=A=C\| | $NO_2^-$, $O_3$ |
| 4 | 10 | | \|A—B—C\| | $F_2O$, HOClO |
| 4 | 11 | | <A=B—C=D> | $N_2O_2$ |
| 4 | 12 | | \|A—B(=C>)(=D>) | $HONO_2$, $H_2NNO_2$ |
| 4 | 13 | | \|A—B(—\|D\|)—C\| | $HOSO_2$, $HOClO_2$ |

*Observații*

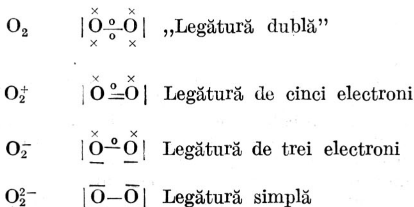
a) Unele structuri electronice obținute prin metoda LMO pot sugera existența unor legături formate cu mai mult de şase electroni şi în conse-

cință regula octetului a lui Lewis pare să fie violată. Cîteva exemple tipice pentru această situație sînt prezentate mai jos :



Conform acestor formule, $N_2^+$ ar fi mai stabil decît $N_2$, ceea ce este în contradicție cu datele experimentale, iar atomul de azot central din $N_3^-$ ar fi înconjurat de 12 electroni. De fapt, prezența unui centroid într-o anumită regiune moleculară nu implică neapărat că un număr dat de electroni (unul sau doi) sînt obligați să rămînă în aceeași regiune, deoarece orbitalele nu sînt strict localizate. În scopul obținerii unor informații cantitative privind numărul de electroni asociați unor legături sau unor perechi de electroni neparticipanți, trebuie să integrăm densitatea electronică în regiuni bine definite din spațiul molecular cum ar fi lojele și pseudolojele (vezi paragraful 6.4.3.). Astfel de integrări au fost efectuate pentru $N_2^+$, $C_2$ și $N_3^-$ în volume definite prin plane și semisfere, care corespund aproximativ lojelor asociate legăturii și perechii de electroni neparticipanți. Rezultatele sînt prezentate în figura 6.8; se găsește că în $N_2^+$ legătura chimică este intermediară între o legătură dublă și una triplă. În $C_2$ pare să fie o legătură dublă, iar în $N_3^-$ rămîn 10 electroni în jurul atomului de azot central. Pentru confirmarea acestor rezultate ar trebui efectuate calcule mai rafinate.

b) Deși structurile electronice redate prin centroizi pot fi în unele cazuri confuze și deci trebuie să fie utilizate cu precauție, în cele mai multe cazuri ele sînt în perfectă concordanță cu acelea sugerate de datele experimentale, sau de alte abordări teoretice. Structurile electronice ale moleculei și ale ionilor pozitivi și negativi de oxigen reprezintă un exemplu tipic pentru a ilustra această observație :




Aceste rezultate LMO conduc la aceleași concluzii ca și modelul straturilor bazat pe diagrama energetică a orbitalelor de simetrie din com-

pușii diatomici : ionul pozitiv $O_2^+$ este mult mai stabil decît molecula $O_2$, care la rîndul ei este mai stabilă decît ionii negativi $O_2^-$ și $O_2^{2-}$, rezultate confirmate experimental.

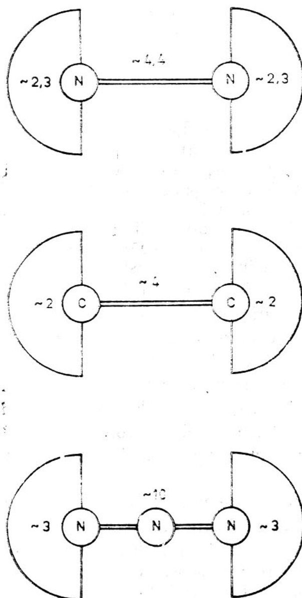



Fig. 6.8. — Structura electronică a $C_2$, $N_2^+$, $N_3^-$.

### 6.2.3. Metoda pseudolojelor

După cum s-a arătat în cîteva paragrafe ale Părții I, teoria lojelor a lui Daudel este cea mai riguroasă abordare a structurii electronice a atomilor și moleculelor precum și a conceptului de legătură chimică. Utilizînd criterii cum ar fi probabilitatea de apariție a evenimentelor electronice, funcția lipsei de informație sau fluctuația numărului de electroni, această teorie conduce la împărțirea spațiului molecular în fragmente asociate în mod predominant cu corpuri atomice, legături și perechi de electroni neparticipanți și care conțin în general un număr definit de electroni cu o anumită organizare a spinilor.

Din păcate, teoria lojelor necesită calcule sofisticate care sînt deocamdată imposibil de efectuat pentru molecule mari. Vom descrie în con-

tinuare o metodă mult mai simplă, dar evident mai puţin riguroasă, de împărţire a spaţiului molecular în loje. Această metodă se bazează pe presupunerea intuitivă că lojele aproximative sînt domeniile în care orbitalele moleculare sînt cel mai bine localizate. Aceasta este ideea de bază a metodei pseudolojelor [12]. Vom defini pseudoloja ca o regiune din spaţiul molecular în care contribuţia unui orbital localizat dat, la densitatea electronică totală este mult mai mare decît contribuţia oricărui alt LMO. Frontierele acestor pseudoloje reprezintă un ansamblu de puncte în care liniile de contur de aceeaşi densitate ale orbitalelor moleculare localizate, se intersectează două cîte două. Pentru orice pseudoloje Ω, pot fi calculate următoarele proprietăţi :

a) Numărul de electroni mediu :

$$N = \int_{\Omega} \rho(\mathrm{M})\,\mathrm{d}v \tag{6.1}$$

b) Volumul :

$$V = \int_{\Omega} \mathrm{d}v \tag{6.2}$$

c) Poziţia centrului de sarcină (centroid) :

$$\langle u \rangle = \frac{1}{N}\int_{\Omega} u\,\rho(\mathrm{M})\,\mathrm{d}v \quad \text{pentru} \quad u = (x,\ y,\ z) \tag{6.3}$$

d) Dispersia sarcinii electronice (momentul cuadratic sau de ordinul al doilea) :

$$\langle uv \rangle = \int_{\Omega} uv\,\rho(\mathrm{M})\,\mathrm{d}v \quad \text{pentru} \quad (u,\ v) = (x,\ y,\ z) \tag{6.4}$$

Un alt mod de a defini această dispersie este acela de a considera valoarea medie a operatorului momentului cuadratic sferic cu originea sa pe centroidul de sarcină :

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle \tag{6.5}$$

Deseori, se presupune că aceasta ar fi o măsură a „dimensiunii'' domeniului corespunzător (a LMO, sau, în acest caz al pseudolojei) [13]. În continuare, vom da cîteva exemple tipice ale metodei pseudolojelor [14].

Mai întîi, în figura 6.9 este dată reprezentarea tridimensională a moleculei BH şi pseudolojele sale de valenţă. Conturul de densitate exterior corespunde la $\rho = 0{,}001e$ (u.a.)$^{-3}$.

În cele ce urmează, nu vom considera pseudolojele perechilor de electroni neparticipanţi individual, ci ca o pseudoloje „neîmpărţită'' care este pur şi simplu suma domeniilor determinate de orbitalele localizate ale perechilor de electroni neparticipanţi (vezi de exemplu F în HF, O în $N_2O$). În acelaşi mod, vom considera numai o singură pseudoloje a legăturii CC în $C_2H_4$ şi $C_2H_2$. Pentru a evita erorile datorate trunchierii „volumului

molecular", populaţiile electronice medii ale pseudolojilor de valenţă sînt normalizate. Suma lor, este egală cu numărul total de electroni ai moleculei, populaţiile pseudolojelor corpului atomic fiind luate egale cu doi. În tabelul 6.11 este dat numărul mediu de electroni din fiecare pseudoloje corespunzătoare unei serii de molecule din ce în ce mai complexe.

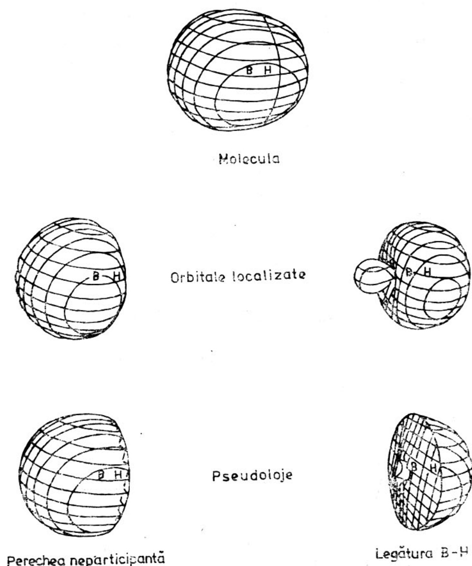



Fig. 6.9. — Reprezentarea tridimensională a moleculei BH şi a pseudolojelor sale de valenţă.

Totdeauna, se găseşte că acest număr mediu este apropiat de doi, sau de un multiplu al lui doi, ceea ce ne permite să presupunem a posteriori că pseudolojele sînt similare cu lojele aşa cum au fost ele definite iniţial de către Daudel, utilizînd criteriul de probabilitate. Totuşi, în unele cazuri, populaţiile pseudolojelor sînt semnificativ diferite de doi, patru sau şase. În tabelul 6.12 sînt date volumele moleculare şi cele ale pseudolojelor. Variaţia lor, pare să fie esenţial dependentă de electronegativitatea atomilor corespunzători. Se poate observa, excepţie făcînd molecula de BH, că volumul unei pseudoloje, corespunzătoare unei perechi de electroni neparticipanţi, este întotdeauna mai mic decît volumul unei pseudoloje a unei legături din apropiere.

*Tabelul 6.11*

Numărul mediu de electroni (în paranteze este trecut numărul de electroni din interiorul conturului = 0,001)

| Molecula | $XH_n$ $XH_3YH_n$ | Corp atomic X | Corp atomic Y | Legătura XY | Legătura XH | Legătura YH | Perechi neparticipante X, Y |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LiH | 4,0 (3,837) | 2,0 | — | — | 2,000 | — | — |
| $BeH_2$ | 6,0 (5,868) | 2,0 | — | — | 2,000 | — | — |
| BH | 6,0 (5,916) | 2,0 | — | — | 1,999 | — | 2,001 |
| $CH_4$ | 10,0 (9,905) | 2,0 | — | — | 2,000 | — | — |
| $NH_3$ | 10,0 (9,925) | 2,0 | — | — | 1,988 | — | 2,036 |
| $H_2O$ | 10,0 (9,953) | 2,0 | — | — | 1,937 | — | 4,126 |
| HF | 10,0 (9,960) | 2,0 | — | — | 1,876 | — | 6,124 |
| $C_2H_2$ | 14,0 (13,906) | 2,0 | 2,0 | 5,710 | 2,145 | 2,145 | — |
| $C_2H_4$ | 16,0 (15,885) | 2,0 | 2,0 | 3,790 | 2,052 | 2,052 | — |
| $C_2H_6$ | 18,0 (17,870) | 2,0 | 2,0 | 1,971 | 2,004 | 2,004 | — |
| $CH_3NH_2$ | 18,0 (17,878) | 2,0 | 2,0 | 1,966 | 2,010 | 2,004 | 2,003 |
| $CH_3OH$ | 18,0 (17,889) | 2,0 | 2,0 | 1,902 | 2,013 | 1,959 | 4,100 |
| $CH_3F$ | 18,0 (17,911) | 2,0 | 2,0 | 1,829 | 2,011 | — | 6,139 |
| $BH_3NH_3$ | 18,0 (17,851) | 2,0 | 2,0 | 2,011 | 1,998 | 2,000 | — |

*Tabelul 6.12*

Volumele moleculelor și pseudolojele (u.a[3])

| Molecula | $XH_n$ $XH_3YH_n$ | Corp atomic X | Corp atomic Y | XY | Legătura XH | YH | Perechi neparticipante X, Y |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LiH | 218,47 | 10,40 | — | — | 209,02 | — | — |
| $BeH_2$ | 275,81 | 3,09 | — | — | 136,36 | — | — |
| BH | 202,51 | 1,25 | — | — | 93,43 | — | 107,84 |
| $CH_4$ | 256,30 | 0,65 | — | — | 63,79 | — | — |
| $NH_3$ | 197,95 | 0,36 | — | — | 54,86 | — | 33,43 |
| $H_2O$ | 147,55 | 0,22 | — | — | 50,81 | — | 46,06 |
| HF | 103,51 | 0,14 | — | — | 50,59 | — | 52,78 |
| $C_2H_2$ | 284,57 | 0,63 | 0,63 | 131,05 | 76,14 | 76,14 | — |
| $C_2H_4$ | 343,10 | 0,63 | 0,63 | 70,46 | 67,83 | 67,83 | — |
| $C_2H_6$ | 401,31 | 0,65 | 0,65 | 19,06 | 63,45 | 63,45 | — |
| $CH_3NH_2$ | 350,76 | 0,65 | 0,36 | 15,75 | 64,14 | 54,68 | 32,38 |
| $CH_3OH$ | 306,89 | 0,65 | 0,22 | 13,74 | 65,14 | 50,60 | 45,98 |
| $CH_3F$ | 268,21 | 0,66 | 0,14 | 13,87 | 66,50 | — | 53,87 |
| $BH_3NH_3$ | 414,61 | 1,25 | 0,37 | 19,97 | 78,52 | 53,52 | — |

În tabelul 6.13 sînt date pozițiile centroizilor de sarcină electronică din diferite domenii și a orbitalelor localizate corespunzătoare. În general, cele două serii de valori sînt întrutotul similare.

În tabelul 6.14 sînt prezentate valorile medii ale operatorului momentului cuadratic sferic pentru fiecare domeniu al diferitelor sisteme. Se poate observa că variația lui $\langle r^2 \rangle$ nu este întotdeauna paralelă cu aceea a volumelor corespunzătoare.

Putem concluziona că metoda pseudolojelor conduce la o descriere detaliată a structurii electronice a sistemelor chimice și furnizează informații originale privind natura legăturilor chimice.

*Tabelul 6.13*

Centroizii de sarcină (distanța atom-centroid în u.a.). În paranteză sînt trecute valorile corespunzătoare pentru orbitalele localizate

| Molecula | $XH_n$ $XH_3YH_n$ d(XC) | Corp atomic X d(XC) | Corp atomic Y d(YC) | Legătura XY d(XC) | Legătura XH d(XC) | Legătura YH d(YC) | Perechi neparticipante X, Y d(X, YC) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LiH | 1,193 | 0,011 (0,007) | — | — | 2,479 (2,469) | — | — |
| $BeH_2$ | 0,0 | 0,0 (0,0) | — | — | 1,991 (1,979) | — | — |
| BH | 0,322 | 0,0 (0,003) | — | — | 1,841 (1,768) | — | 0,866 (0,794) |
| $CH_4$ | 0,0 | 0,0 (0,0) | — | — | 1,569 (1,412) | — | — |
| $NH_3$ | 0,144 | 0,0 (0,002) | — | — | 1,408 (1,223) | — | 0,893 (0,673) |
| $H_2O$ | 0,151 | 0,0 (0,001) | — | — | 1,303 (1,089)) | — | 0,397 (0,291) |
| HF | 0,117 | 0,0 (0,0) | — | — | 1,220 (0,984) | — | 0,184 (0,124) |
| $C_2H_2$ | 1,138 | 0,0 (0,0) | 0,0 (0,0) | 1,138 (1,138) | 1,413 (1,354) | 1,413 (1,354) | — |
| $C_2H_4$ | 1,259 | 0,0 (0,0) | 0,0 (0,0) | 1,259 (1,259) | 1,529 (1,406) | 1,529 (1,406) | — |
| $C_2H_6$ | 1,449 | 0,0 (0,0) | 0,0 (0,0) | 1,449 (1,449) | 1,573 (1,417) | 1,573 (1,417) | — |
| $CH_3NH_2$ | 1,370 | 0,0 (0,0) | 0,0 (0,003) | 1,487 (1,528) | 1,566 (1,418) | 1,404 (1,222) | 0,894 (0,647) |
| $CH_3OH$ | 1,290 | 0,0 (0,0) | 0,0 (0,003) | 1,478 (1,566) | 1,564 (1,417) | 1,297 (1,084) | 0,400 (0,282) |
| $CH_3F$ | 1,222 | 0,0 (0,0) | 0,0 (0,0) | 1,466 (1,596) | 1,568 (1,431) | — | 0,175 (0,102) |
| $BH_3NH_3$ | 1,518 | 0,0 (0,0) | 0,0 (0,0) | 1,912 (2,028) | 1,850 (1,742) | 1,392 (1,196) | — |

## 6.2.4. Alte metode

### 6.2.4.1. Modelul straturilor pentru sisteme diatomice

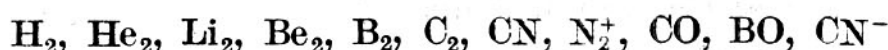
Fără a intra în detalii, vom reaminti cîteva trăsături caracteristice ale modelului straturilor pentru compuşi diatomici. Configuraţiile electronice ale sistemelor diatomice pot fi obţinute prin utilizarea diagramei

*Tabelul 6.14*

Valori medii ale operatorului momentului sferic pătratic $\langle r^2 \rangle$

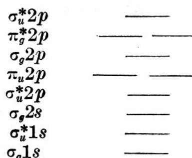
| | $XH_n$ / $XH_3YH_n$ | Corp atomic X | Corp atomic Y | XY | Legătura XH | Legătura YH | Perechi neparticipante X, Y |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LiH | 3,690 | 0,618 | — | — | 1,956 | — | — |
| $BeH_2$ | 5,141 | 0,439 | — | — | 1,665 | — | — |
| BH | 4,076 | 0,336 | — | — | 1,440 | — | 1,569 |
| $CH_4$ | 5,717 | 0,279 | — | — | 1,286 | — | — |
| $NH_3$ | 4,869 | 0,234 | — | — | 1,190 | — | 1,027 |
| $H_2O$ | 4,117 | 0,201 | — | — | 1,143 | — | 1,112 |
| HF | 3,413 | 0,176 | — | — | 1,077 | — | 1,039 |
| $C_2H_2$ | 7,501 | 0,277 | 0,277 | 1,654 | 1,344 | 1,344 | — |
| $C_2H_4$ | 8,743 | 0,278 | 0,278 | 1,519 | 1,306 | 1,306 | — |
| $C_2H_6$ | 10,179 | 0,279 | 0,279 | 1,144 | 1,288 | 1,288 | — |
| $CH_3NH_2$ | 9,515 | 0,282 | 0,234 | 1,071 | 1,290 | 1,196 | 1,025 |
| $CH_3OH$ | 8,941 | 0,279 | 0,201 | 1,006 | 1,293 | 1,126 | 1,115 |
| $CH_3F$ | 8,480 | 0,279 | 0,176 | 0,965 | 1,300 | — | 1,045 |
| $BH_3NH_3$ | 10,366 | 0,341 | 0,235 | 1,055 | 1,393 | 1,201 | — |

energetice a „orbitalelor de simetrie" şi a principiului de completare cu electroni. În seria:



$$H_2,\ He_2,\ Li_2,\ Be_2,\ B_2,\ C_2,\ CN,\ N_2^+,\ CO,\ BO,\ CN^-$$

se presupune, în general, următoarea diagramă energetică:




Totuşi, pentru seria:

NO, NF, $O_2$, OF, $F_2$, $Ne_2$ şi ionii corespunzători se adoptă o diagramă în care nivelele $\pi_u2p$ şi $\sigma_g2p$ sînt inversate.

Vom descrie cîteva rezultate tipice ale acestui model, considerînd cîteva exemple din două serii de compuşi; configuraţiile electronice ale $C_2$; CN şi $N_2^+$; $N_2$, $CN^-$ şi CO sînt prezentate în figura 6.10. Numărul de electroni de legătură şi ordinul de legătură corespunzător introdus de Herzberg [15] sînt de asemenea prezentate, împreună cu formulele chimice sugerate. Pentru sistemele cu strat închis, aceste rezultate sînt

| | $C_2$ | CN, $N_2^+$ | $N_2$, $CN^-$, CO | NO, $O_2^+$ | NF, $O_2$ | OF, $O_2^-$ | $F_2$, $O_2^{2-}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| n | 4 | 5 | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 |
| n/2 | 2 | 2,5 | 3 | 2,5 | 2 | 1,5 | 1 |
| Formula | C = C | C ≐ C | N ≡ N, C ≡ O | N ≐ O | N̈ - F̈ | O ≐ F | F - F |
| | | $[N \doteq N]^+$ | $[C \equiv N]^-$ | $[O \doteq O]^+$ | Ȯ - Ȯ | $[O \doteq O]^-$ | $[O - O]^{2-}$ |

Fig. 6.10. — Configuraţia electronică a sistemelor diatomice.

foarte apropiate (deşi mai puţin detaliate) de cele obţinute prin metoda Linnett şi LMO. În cazul radicalilor liberi însă, aceasta nu mai este adevărată. Modelul Herzberg nu oferă nici o informaţie asupra localizării centroidului de sarcină al electronului impar şi conduce la structuri eronate pentru CN şi $N_2^+$, deşi ordinele de legătură par plauzibile cînd sînt comparate cu numărul de electroni de legătură calculaţi prin integrarea densităţii electronice într-o loje aproximativă de legătură (4,4 în $N_2^+$ şi 4,3 în CN).

Structurile electronice ale NO şi $O_2^+$, NF şi $O_2$, OF şi $O_2^-$, $F_2$ şi $O_2^{2-}$ sînt de asemenea descrise în figura 6.10. În modelul Herzberg NO şi CN ar avea aceeaşi structură, ceea ce este complet greşit dacă ne referim la rezultatele Linnett şi LMO şi la proprietăţile experimentale ale acestor radicali, ca de exemplu afinitatea lor pentru electroni şi reactivitatea lor. De fapt metodele lui Linnett şi Herzberg sînt complementare în cazul compuşilor diatomici dar cele mai bune informaţii asupra acestor sisteme rămîn cele obţinute printr-o partiţie în loje sau pseudoloje.

După cum s-a arătat anterior, structura electronică a unui sistem chimic poate fi descrisă în funcție de densitatea electronică $\rho(M)$ (paragrafele 3.1 și 4.2). Aceasta se reprezintă de obicei prin diagrame de contur care arată liniile cu aceeași densitate, dar nu arată suficient de clar efectul legăturii asupra distribuției electronice într-o moleculă. Totuși, o reprezentare a norului electronic prin cercuri a căror înnegrire este corelată cu valoarea densității electronice în punctul considerat, poate furniza informații calitative asupra tăriei legăturilor chimice. Aceasta este redată în figura 6.11, care reprezintă $\rho(M)$ în moleculele de $N_2O_4$ și $(HNO)_2$. Se observă ușor că legătura NN este foarte slabă în $N_2O_4$, care apare ca două grupări $NO_2$ reunite. Pe de altă parte, densitatea electronică mare între cei doi atomi de azot în dimerul $(HNO)_2$ poate fi corelată cu caracterul de dublă legătură al legăturii NN.

Funcțiile diferență de densitate electronică dau informații mai detaliate asupra naturii legăturilor chimice. Ele pot fi definite în diferite moduri.

În general $\delta(M)$ se poate scrie în forma:

$$\delta(M) = \rho(M) - \rho^f(M) \qquad (6.6)$$

După definiția lui Daudel [16], densitatea fictivă $\rho^f$ rezultă prin adunarea densităților în atomii liberi. De aceea, pentru un punct în care $\delta$ este pozitiv, legătura chimică a condus la o scădere a densității electronice. Acesta este motivul pentru care funcția $\delta$ poartă și denumirea de funcția de densitate a legăturilor. Dacă $\rho^f$ este definită ca o densitate corespunzătoare unor legături covalente normale:

$$\rho^f = \frac{1}{2}(\rho_{AA} + \rho_{BB}) \qquad \text{(cazul diatomic)} \qquad (6.7)$$

atunci funcția $\delta$ furnizează informații asupra polarității legăturii. Exemple tipice de acest tip de funcții $\delta$ sînt date în figura 6.12. Aceste diagrame arată în mod clar semnele opuse ale sarcinilor atomilor de hidrogen în LiH și  F.

Este preferabil să analizăm structura electronică a radicalilor liberi în funcție de densitățile de spin. După cum s-a arătat anterior (paragraful 4.2), densitatea de spin a unui sistem cu strat-deschis poate fi definită ca:

$$\rho^S(M) = \rho^\alpha(M) - \rho^\beta(M) \qquad (6.8)$$

Densitatea de spin poate fi pozitivă, negativă sau zero și valoarea ei la un nucleu dat $\rho^S(N)$ este corelată cu constanta de scindare hiperfină măsurată prin spectroscopie RES [17].

Densitățile de spin ale radicalilor liberi oferă informații interesante asupra structurii electronice a acestor sisteme. Acestea sînt nu numai complementare rezultatelor obținute prin tratarea LMO, ci, în general reprezintă o bază pentru ele, așa cum reiese din următoarele exemple:

*Radicalul cian $\dot{C}N$*

Densitatea de spin a radicalului $\dot{C}N$, calculată la nivelul 4—31 G este prezentată în figura 6.13. Se observă că atomul de carbon se află

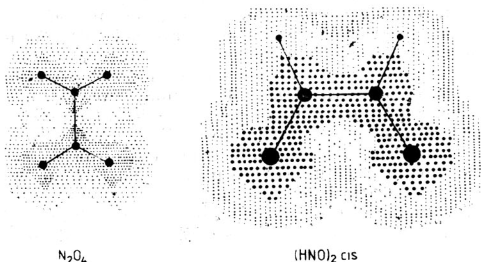



Fig. 6.11. — Densitatea electronică în planul molecular pentru $N_2O_4$ și dimerul HNO. Reprodusă cu acordul revistei Journal de Chimie Physique.

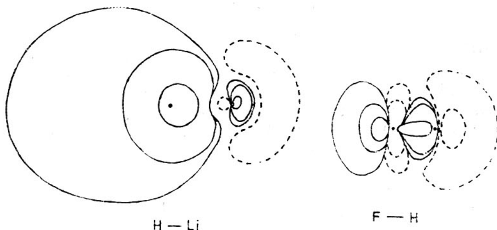



Fig. 6.12. — Reprezentări tipice ale diferențelor de distribuție a electronilor.

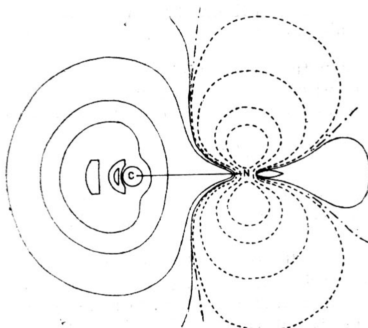
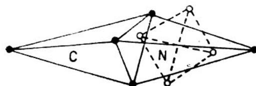



Fig. 6.13. — Densitatea de spin în radicalul $\dot{C}N$. Reprodusă cu acordul D. Reidel Publishing, Company, Dordrecht, Holland.

într-o regiune cu densitate de spin predominant pozitivă (un exces de electroni $\alpha$ în raport cu electronii $\beta$). Distribuţia centroizilor de sarcină este în bună concordanţă cu această hartă a densităţii de spin.



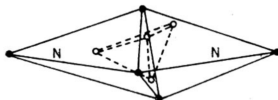

Aceste rezultate sugerează următoarea reprezentare a structurii electronice a radicalului $\dot{C}N$ :

Ele ne permit să explicăm valoarea mare a constantei de scindare, observată în spectrul RES al acestui radical [18] :

$$a(^{13}C) = 210 \text{ G}$$

*Cation-radicalul $N_2^+$* (rezultate 4–31 G)

Densitatea de spin reprezentată în figura 6.14 arată delocalizarea electronului impar pe întregul sistem, aşa cum este anticipată de centroidul distribuţiei de sarcină :



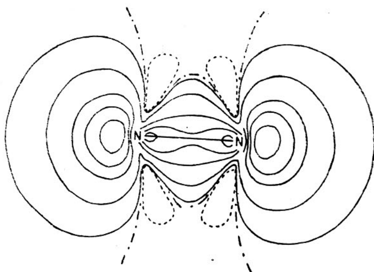
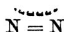




Fig. 6.14. — Densitatea de spin în cation-radicalul $N_2^+$. Reprodusă cu acordul D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.

De aceea, se poate propune următoarea structură electronică :

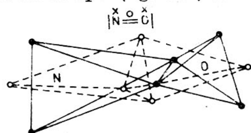


$$N = N$$

Comparativ cu $\dot{C}N$, care este un radical localizat (centrat pe atomul de carbon) care nu respectă regula octetului a lui Lewis (şi a dublului cuartet, a lui Linnett), $N_2^+$ este un radical delocalizat pentru care regula octetului Lewis (dar nu şi a dublului cuartet-Linnett) este satisfăcută.

*Molecula NO* (rezultate 4—31 G)

Centroidul distribuţiei de sarcină a moleculei NO (vezi mai jos) şi densitatea lui de spin (fig. 6.15) conduc la structura electronică :



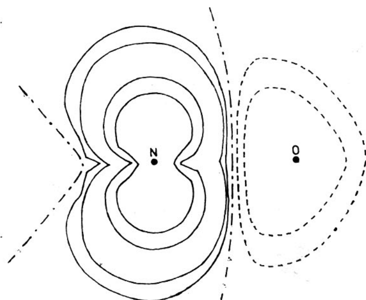
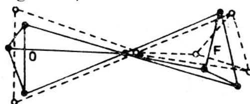




Fig. 6.15. — Densitatea de spin în molecula NO. Reprodusă cu acordul D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.

Regulile octetului şi ale dublului cuartet sînt satisfăcute pentru ambii atomi ai acestui radical delocalizat.

*Radicalul* $F\dot{O}$ (rezultate 4—31 G)

Rezultatele LMO şi densitaţile de spin arată că radicalul $F\dot{O}$ care este izoelectronic cu $O_2^-$ are o structură electronică total diferită (vezi centroidul distribuţiei de sarcină şi fig. 6.16). $F\dot{O}$ este un radical centrat



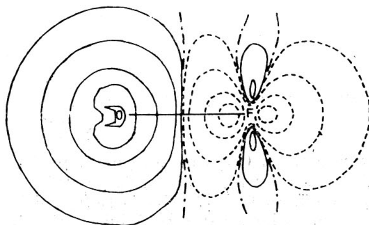




Fig. 6.16. — Densitatea de spin în radicalul $F\dot{O}$. Reprodusă cu acordul D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.

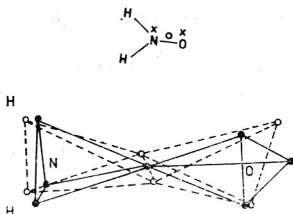
pe atom :

$$\overline{\underline{F}} - \overline{\underline{O}}\cdot$$

în care atomul de oxigen are numai șapte electroni în stratul de valență.

*Radicali model*

Să considerăm acum cîțiva dintre radicalii model : hidroxil, $\dot{O}H$, prototip al radicalilor alcoxi : $\dot{N}H_2$, prototip al radicalilor $R_2\dot{N}$ și $\dot{C}H_3$, prototip al radicalilor alchil. Ei au o structură electronică similară, toți fiind radicali centrați pe atomi. $H_2N\dot{O}$ este un bun model pentru radicalii nitroxid. Centroidul distribuției de sarcină și densitatea de spin (fig. 6.17) relevă caracterul lui delocalizat. Legătura NO este o legătură trielectronică, după cum reiese din formula :



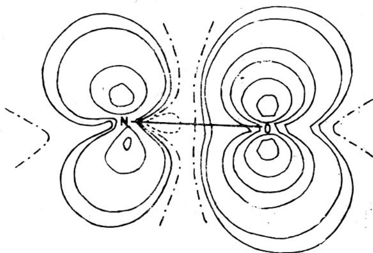
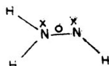




Fig. 6.17. — Densitatea de spin în radicalul $H_2N\dot{O}$ (plan perpendicular). Reprodusă cu acordul D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.

Este de remarcat că $H_2N\dot{O}$ este întru totul similar sistemului izoelectronic $NH_2\dot{N}H$ (vezi fig. 6.18), prototip al radicalilor hidrazil, după cum

reiese din diagramele de densități de spin. El are următoarea structură electronică :




Este interesant de remarcat că semnul densității de spin în diferite regiuni ale spațiului molecular este în general în perfect acord cu prevederile bazate pe modelul polarizării de spin [19] și al hiperconjugării [20]. De aceea, atomii de hidrogen $\alpha$ ai unui radical alchil sînt plasați întotdeauna în regiuni de densitate de spin negativă și atomii de hidrogen $\beta$ în regiuni de densitate de spin pozitivă, după cum reiese din figura 6.19.

## 6.3. Tratarea teoretică a datelor termochimice

### 6.3.1. Călduri teoretice de reacție

Căldurile de reacție pot fi calculate direct din entalpiile constituenților pe baza ecuației, considerată în raport cu starea standard ($p = 1$ atm) la 298,15 K

$$\Delta H^0(298{,}15) = \sum_i k_i\, N_i\, H_i^0(298{,}15) \qquad (6.9)$$

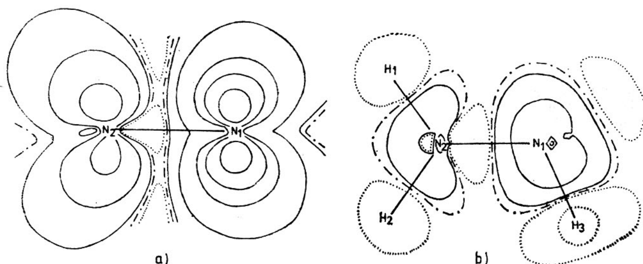



Fig. 6.18. — Densitatea de spin pentru radicalul $NH_2\dot{N}H$ în (a) planul perpendicular și (b) planul molecular. Reprodusă cu acordul D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.

Pentru o moleculă poliatomică liniară, $H^0$ (298,15) poate fi scris în forma :

$$H^0(298{,}15) = Nu_0(s_e) + \frac{R}{2}\sum_{j=1}^{n} \theta_j + [H^0(298{,}15) - H^0(0)] \qquad (6.10)$$

unde :

$$\theta_j = \frac{hc}{k} \tilde{\nu}_j \tag{6.11}$$

$\tilde{\nu}_j$ fiind frecvența fundamentală a modului normal de vibrație $j$ al moleculei, iar $n$ numărul de moduri normale de vibrație.

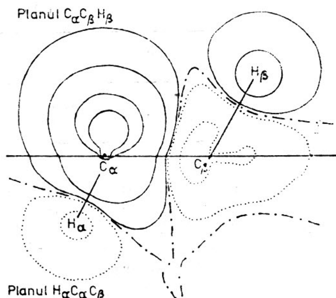



Fig. 6.19. — Densitatea de spin în radicalul etil în două plane perpendiculare. Reprodusă cu acordul D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.

Celelalte notații au aceeași semnificație ca în expresia (4.173), ecuația (6.10) fiind doar o simplă generalizare a ei.

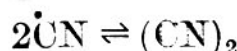
Reamintim de asemenea că :

$$H^0(298,15) - H^0(0) = \frac{7}{2} RT + \sum_{j=1}^{n} \frac{R\theta_j}{e^{\theta_j/T} - 1} \tag{6.12}$$

Vom arăta în Partea a III-a cum se calculează frecvențele fundamentale $\tilde{\nu}_j$ ale unei molecule poliatomice.

Pe baza acestor ecuații, este în principiu posibil calculul căldurilor teoretice de reacție la orice temperatură. Din păcate rezultatele obținute în aproximația Hartree-Fock-Roothaan nu sînt demne de încredere datorită erorilor de corelație care afectează energiile totale și care de obicei nu se anulează reciproc.

Pentru a ilustra această remarcă vom considera un exemplu, și anume reacția de recombinare a radicalilor $\dot{C}N$ [21] :



$$2\dot{C}N \rightleftharpoons (CN)_2$$

Energiile totale și relative ale celor doi constituenți calculate la nivelul 6 — 31 G pentru geometriile de echilibru sînt redate în tabelul 6.15. Se găsește, pentru căldura de reacție la 0 K :

$$\Delta H^0(0) = -109{,}08 \text{ kcal mol}^{-1}, \tag{6.13}$$

valoare care trebuie comparată cu valoarea experimentală la 298,15 K [22]:

$$\Delta H^0(298{,}15) = -134{,}13 \pm 5{,}43 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (6.14)$$

*Tabelul 6.15*

Energiile totală și relativă ale structurilor de echilibru ale (2) CN și $(CN)_2$

| Sistemul | $u_0(s_e)$ (u.a.) | $\Delta u_0$(kcal mol$^{-1}$) |
|---|---|---|
| $2\dot{C}N$ | −184,326472 | 0,0 |
| NC−CN | −184,500352 | −109,08 |

Valorile teoretice ale $\tilde{\nu}_j$ sînt conținute în tabelul 6.16, împreună cu valorile experimentale corespunzătoare. Ele ne permit să calculăm corecțiile termice și ZPE și să obținem astfel fie căldura teoretică de reacție la 298,15 K, fie căldura experimentală de reacție la 0 K. Rezultatele sînt date în tabelul 6.17 și arată că acordul între teorie și experiment este departe de a fi satisfăcător.

*Tabelul 6.16*

Frecvențele fundamentale ale modurilor normale de vibrație ($cm^{-1}$) pentru CN și NCCN

| $\tilde{\nu}_i$ | NCCN($^{12}$C; $^{14}$N) teoretic | NCCN($^{12}$C; $^{14}$N) experimental[23] | $\tilde{\nu}_i$ | $\dot{C}$N($^{12}$C; $^{14}$N) teoretic | $\dot{C}$N($^{12}$C; $^{14}$N) experimental[24] |
|---|---|---|---|---|---|
| $\tilde{\nu}_1$ | 2710 | 2329 | $\tilde{\nu}_1$ | 1910 | 2068,7 |
| $\tilde{\nu}_2$ | 2464 | 2159 | | — | — |
| $\tilde{\nu}_3$ | 942 | 851 | | — | — |
| $\tilde{\nu}_4 = \tilde{\nu}_5$ | 605 | 507 | | — | — |
| $\tilde{\nu}_6 = \tilde{\nu}_7$ | 258 | 235 | | — | — |

*Tabelul 6.17*

Căldurile de reacție experimentale și teoretice pentru recombinarea radicalilor $\dot{C}N$ (kcal mol$^{-1}$)

| | $\Delta H^0(0)$ | Corecțiile termică și ZPE | $\Delta H^0(298,15)$ |
|---|---|---|---|
| Teoretic | −109,08 | 4,47 | −104,61 |
| Experimental | −136,81 | 2,68 | −134,13 |

### 6.3.2. Călduri semiempirice de reacție

În urmă cu cîțiva ani, Pople a introdus interesanta noțiune de „reacție izodesmică" [25].

Prin definiție, aceasta reprezintă o reacție în care toate legăturile se conservă (atît ca număr cît și ca natură). Căldura de reacție calculată teoretic pentru acest tip de reacție este în general demnă de încredere deoarece erorile de corelație care afectează energiile totale ale reactanților și produșilor se anulează reciproc.

De exemplu, să considerăm următoarea reacție izodesmică

$$\dot{C}N + CH_4 \rightarrow HCN + CH_3 \quad (6.15)$$

Folosind datele din tabelele 6.15, 6.16 și 6.18 se obține :

$$\Delta H^0(0) = -19{,}14 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (6.16)$$

*Tabelul 6.18*

Energiile totale folosind orbitalele 6−31G (u.a.), corecțiile termică și ZPE (kcal $mol^{-1}$) și căldurile de formare (kcal $mol^{-1}$) ale unor sisteme de referință

| Sistemul | $u_0(s_e)$ | Corecții (298,15) | $\Delta H_f(298,15)$ |
|---|---|---|---|
| HCN | −92,82763(26) | 11,97(24) | 32,30(27) |
| $CH_4$ | −40,18055(28) | 29,48(24) | −17,89(29) |
| $C_2H_6$ | −79,19748(28) | 48,04(24) | −20,24(29) |
| $CH_3$ | −39,54666(30) | 23,50(30) | 34,82(31) |

Corecțiile termică și ZPE pentru $\dot{C}N$ și dimerul său sînt respectiv 5,03 și 12,74 kcal $mol^{-1}$ [22].

rezultat care concordă destul de bine cu valoarea experimentală la 0 K : − 19,95 kcal $mol^{-1}$.

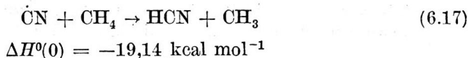
Astfel, căldurile de formare semiempirice pot fi calculate pe baza valorii teoretice $\Delta H^0$ pentru reacția izodesmică și a căldurilor experimentale de formare ale compușilor de referință.

Dacă dispunem de datele necesare, $\Delta H^0$ se evaluează la 298,15 K, dar se pot obține rezultate satisfăcătoare și folosind $\Delta H^0(0)$ și căldurile empirice de formare la 298,15 K.

Următoarele exemple vor ilustra mai bine validitatea acestui procedeu.

*Radicalul $\dot{C}N$*

Reacția izodesmică :



$$\dot{C}N + CH_4 \rightarrow HCN + CH_3 \quad (6.17)$$

$$\Delta H^0(0) = -19{,}14 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Corecțiile empirice ZPE și termică = 0,96

$$\Delta H^0(298{,}15) = -18{,}18 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Se poate scrie :

$$\Delta H^0(298{,}15) = \Delta H^0_f(\text{HCN} + \Delta H^0_f(CH_3) - \Delta H^0_f(\dot{\text{C}}\text{N}) - \Delta H^0_f(\text{CH}_4) -$$

$$-\ 18{,}18 = 32{,}3 + 34{,}82 - x + 17{,}89 \qquad (6.18)$$

$$x = \Delta H^0_f(\dot{\text{C}}\text{N}) = 103{,}19 \text{ kcal mol}^{-1} \qquad (6.19)$$

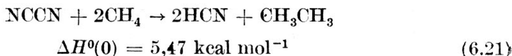
Neglijînd corecțiile ZPE și termică se obține :

$$-19{,}14 = 32{,}3 + 34{,}82 - x + 17{,}89$$

$$x = \Delta H^0_f(\dot{\text{C}}\text{N}) = 104{,}15 \text{ kcal mol}^{-1} \qquad (6.20)$$

*Dimerul NCCN*

Reacția izodesmică :



$$\text{NCCN} + 2\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{HCN} + \text{CH}_3\text{CH}_3$$

$$\Delta H^0(0) = 5{,}47 \text{ kcal mol}^{-1} \qquad (6.21)$$

Corecțiile empirice ZPE și termică = 0,28

$$\Delta H^0(298{,}15) = 5{,}75 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Astfel :

$$\Delta H^0(298{,}15) = 2\Delta H^0_f(\text{HCN}) + \Delta H^0_f(\text{CH}_3\text{CH}_3) - \Delta H^0_f(\text{NCCN}) - 2\Delta \text{H}^0_f(\text{CH}_4)$$

$$5{,}75 = 2 + 32{,}3 - 20{,}24 - x + 2 \times 17{,}89 \qquad (6.22)$$

$$x = \Delta H^0_f(\text{NCCN}) = 74{,}40 \text{ kcal mol}^{-1} \qquad (6.23)$$

Fără corecțiile termică și ZPE se obține :

$$5{,}47 = 2 \times 32{,}3 - 20{,}24 - x + 2 \times 17{,}89 \qquad (6.24)$$

$$x = \Delta H^0_f(\text{NCCN}) = 74{,}68 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Aceste rezultate sînt prezentate în tabelul 6.19 și comparate cu datele experimentale. Concordanța generală între teorie și experiment ne permite să adoptăm acest procedeu pentru calculul căldurilor de formare necunoscute, cu sau fără corecțiile ZPE și termice. În plus, căldurile de formare semiempirice pot fi utilizate pentru estimarea căldurilor semiempirice de reacție, care sînt în general mult mai bune decît cele calculate din energiile totale.

*Tabelul 6.19*

Căldurile reacţiilor izodesmice, căldurile de formare ale radicalului $\dot{C}N$ şi dimerului său (kcal $mol^{-1}$)

| Compusul | | $\Delta H^0(0)$ | $\Delta H_f^0(298,15)$* | $\Delta H^0(298,15)$ | $\Delta H_f^0(298,15)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\dot{C}N$ | teoretic | $-19,14$ | $104,15$ | $-18,18$ | $103,19$ |
| | experimental | $-19,95$ | — | $-18,99$ | $104,00 \pm 2,50$[31] |
| NCCN | teoretic | $5,47$ | $74,68$ | $5,75$ | $74,40$ |
| | experimental | $6,02$ | — | $6,30$ | $73,84 \pm 0,43$[29] |

*) Calculat direct presupunind $\Delta E^0(0) = \Delta H^0$ (298,15).

Acest fapt este ilustrat de rezultatele din tabelul 6.20, care permit compararea parametrilor termodinamici semiempirici cu cei experimentali pentru reacţia de dimerizare a radicalului $\dot{C}N$.

*Tabelul 6.20*

Parametrii termodinamici semiempirici şi experimentali pentru reacţia de recombinare a radicalului $\dot{C}N$ (kcal $mol^{-1}$, Gibbs, 298,15 K)

| Reacţia | | $\Delta H^0$ | $\Delta C_p^0$ | $\Delta S^0$ | $\Delta G^0$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $2\dot{C}N \rightleftharpoons NCCN$ | teoretic | $-131,98$ | $-5,1$ | $-39,9$ | $-120,08$ |
| | experimental | $-134,16$ | $-4,4$ | $-38,9$ | $-122,56$ |

Variaţiile de entropie şi de energie liberă Gibbs, precum şi valorile $\Delta C_p^0$ sînt obţinute folosind formulele bine cunoscute ale termodinamicii statistice şi datele din tabelul 6.16. Se poate conchide că tratarea semiempirică bazată pe utilizarea reacţiilor izodesmice conduce la rezultate întru totul satisfăcătoare.

## 6.3.3. Energii semiempirice de disociere a legăturilor

Căldurile semiempirice de formare pot fi utilizate în calculul unor proprietăţi interesante, cum ar fi de pildă energiile de disociere a legăturilor sau alte mărimi înrudite, ca afinităţile pentru electron ale radicalilor liberi.

Energia de disociere a unei legături R — X nu este altceva decît efectul termic al reacţiei :

$$R - X \rightarrow R^{\cdot} + X^{\cdot} \qquad (6.25)$$

care conduce la două specii cu electroni necuplaţi, adică un radical liber şi un atom. De aceea putem scrie :

$$BDE(R - X) = \Delta H^0 = \Delta H_f^0(R^{\bullet}) + \Delta H_f(X^{\bullet}) - \Delta H_f(RX) \qquad (6.26)$$

Considerînd valori semiempirice pentru $\Delta H_f^0(RX)$ şi $\Delta H_f^0(R)$ şi valoarea experimentală pentru $\Delta H_f^0(X^{\bullet})$ se obţine imediat energia de disociere a legăturii RX, BDE (RX) (Bond Dissociation Energy).

Dacă RX este un compus de referinţă într-o reacţie izodesmică, căldura lui semiempirică de formare nu poate fi obţinută prin procedeul descris anterior, şi de aceea se foloseşte în calcul căldura empirică de formare. Cîteva exemple tipice de calcul al energiilor semiempirice de disociere a legăturilor :

*Tabelul 6.21*

**Energiile de disociere a legăturilor unor compuşi şi afinităţile pentru electroni ale radicalilor corespunzători (kcal mol$^{-1}$, 298,15 K) [32]**

| Compusul | | $\Delta H^0(R^-H^+)$ | BDE(RH) | EA($R^{\bullet}$) |
|---|---|---|---|---|
| HCN | teoretic | — | 122,99 | 87,29 |
| | experimental | 349,3 | 123,80 | 88,10 |
| HNO | teoretic | — | 50,47*) | 2,87 |
| | experimental | 361,2 | 49,90 | 2,30 |
| $HCF_3$ | teoretic | — | 106,74**) | 44,74 |
| | experimental | 375,6 | 106,40 | 44,40 |
| $HCH_2CN$ | teoretic | — | 92,59 | 33,99 |
| | experimental | 372,2 | 93,00 | 34,40 |
| $HCH(CN)_2$ | teoretic | — | 82,60 | 60,20 |
| | experimental | 336,0 | — | — |

*) Obţinut din $\Delta H_f^0$ calculat la nivelul 6—31G fără corecţiile termică şi ZPE.

**) Obţinut din $\Delta H_f^0$ calculat la nivelul 4—31G fără corecţiile termică şi ZPE.

Energiile de legătură semiempirice sînt comparate cu datele experimentale corespunzătoare.

Pentru calculul afinităţii pentru electron a radicalilor R se poate utiliza următoarea expresie, valabilă numai pentru X = H :

$$A(R) = BDE\ (RH) + I(H) - \Delta H^0(R^-H^+) \qquad (6.27)$$

unde $I(H)$ este potenţialul de ionizare al atomului de hidrogen (313,6 kcal mol$^{-1}$) şi $H^0$ ($R^-H^+$) este efectul termic al reacţiei :

$$RH \rightleftharpoons R^- + H^+ \qquad (6.28)$$

şi reprezintă de fapt „aciditatea" compusului RH, măsurată în fază gazoasă.

Afinitățile pentru electron ale radicalilor și datele utilizate în calcul sînt de asemenea prezentate în tabelul 6.21. Pentru mai multe detalii privind acest gen de calcule poate fi consultat articolul corespunzător [32]. Se conchide că energiile de legătură semiempirice BDE (RH) și afinitățile pentru electron AE(R$^\bullet$) calculate în acest mod sînt în bună concordanță cu valorile experimentale.

### 6.3.4. Conceptul de stabilitate

În încheierea acestui paragraf vom arăta în ce mod chimia cuantică poate fi aplicată la probleme de interes practic. Mai mult, vom arăta că utilizarea concomitentă a teoriei și experimentului ne ajută în clarificarea multor noțiuni de bază, fără a face apel la calcule sofisticate. Deoarece acest capitol este axat pe termochimie, vom analiza conceptul de stabilitate, utilizat în mod curent de experimentatori, de multe ori fără o definire explicită.

De fapt conceptul de stabilitate poate fi definit în diferite moduri. Din punct de vedere cinetic putem atribui stabilitatea unui compus lipsei sale de reactivitate. Această definiție a fost analizată în detaliu de către Griller și Ingold [33] pentru cazul carboradicalilor și de aceea nu o mai discutăm aici. Din punct de vedere termodinamic, stabilitatea unei specii chimice poate fi măsurată, de exemplu, prin căldura ei de atomizare $\Delta H^0_a$. Totuși această definiție este ambiguă deoarece depinde de alegerea unei referințe arbitrare, în cazul în speță atomii izolați. În plus, pe baza acestei definiții, stabilitățile diferitelor sisteme sînt comparabile numai dacă ele conțin aceiași atomi : aceasta se poate aplica la izomeri sau la reactanții și produșii unei reacții chimice. Astfel într-o reacție endotermă, reactanții sînt mai stabili decît produșii. În acest caz nu se poate da o definiție absolută a conceptului de stabilitate. Totuși „energia de stabilizare convențională" așa cum este definită de Cox și Pilcher [29] poate fi considerată o caracteristică intrinsecă a fiecărui compus. Această energie de stabilizare poate fi scrisă :

$$SE^0 = \Delta H^0_a - \sum_l \varepsilon^0_l \tag{6.29}$$

unde $\Delta H^0_a$ reprezintă căldura de atomizare a speciei, determinată experimental sau estimată teoretic, iar $\sum_l \varepsilon^0_l$ este căldura de atomizare calculată pe baza energiilor standard de legătură corespunzătoare unei formule chimice arbitrare a compusului. Formula aleasă este de cele mai multe ori aceea sugerată de valențele atomilor și considerînd legăturile multiple localizate.

Energiile de legătură standard se determină în cadrul unei scheme date. E de remarcat că energia de stabilizare $SE^0$ poate, a priori, să conțină contribuții stabilizatoare datorate efectelor electronice, ca delocalizarea electronilor $\pi$, și termeni destabilizatori, datorați efectelor sterice sau tensiunilor de ciclu.

În cazul alcanilor, $SE^0$ va măsura influența reunită a efectelor steric și electronic al substituenților pe atomii de carbon saturați ; în ciclurile mici $SE^0$ poate fi identificat cu tensiunea convențională de ciclu ; în com-

pușii conjugați, $SE^0$ va reprezenta în principal energia de stabilizare datorată delocalizării electronilor $\pi$, care este cel mai adesea corelată cu efectele mezomere ale substituenților. Totuși, așa cum au arătat Dewar și Schmeising [34], această energie de stabilizare poate conține contribuții datorate schimbării tipului de hibridizare a atomilor, asociate cu modificări ale lungimilor de legătură. De aceea, energia de stabilizare a unui sistem conjugat nu poate fi identificată cu energia de delocalizare $\pi$, care este ea însăși diferită de energia de rezonanță clasică, dedusă din călduri de hidrogenare. Deși complexă, noțiunea de energie de stabilizare convențională este foarte utilă deoarece poate fi ușor estimată pentru orice tip de compus, cu condiția să dispunem de energiile de legătură corespunzătoare. Valorile obținute pe baza schemei propusă de Laidler pentru calculul energiilor de legătură sînt convenabile deoarece au fost obținute plecînd de la compuși de referință în care nu apar efectele care conduc la $SE^0$ [35]. Înainte de a da cîteva exemple de modul în care se aplică această metodă, vom descrie formalismul utilizat pentru diverse tipuri de specii chimice.

#### 6.3.4.1. Expresiile energiei de stabilizare

a) Energia de stabilizare a sistemelor neutre ca molecule și radicali liberi poate fi evaluată prin ecuația :

$$SE^0(298{,}15) = \Delta H^0_a(298{,}15) - \sum_l \varepsilon_l(298{,}15) \qquad (6.30)$$

unde :

$$\Delta H^0_a(298{,}15) = \Delta H^0_a(298{,}15)\ \text{(elemente)} - \Delta H^0_f(298{,}15) \qquad (6.31)$$

Astfel pentru a calcula $SE^0$ (298,15), trebuie să cunoaștem căldura standard de formare a compusului. Aceasta poate fi măsurată experimental sau evaluată semiempiric așa cum s-a arătat anterior (paragraful 6.2.2).

Spre exemplificare, vom calcula energiile de stabilizare pentru radicalul $\dot{C}N$ și dimerul său NCCN, utilizînd căldurile de formare experimentale ale acestor specii.

Radicalul $\dot{C}N$ :

$$SE^0(298{,}15) = \Delta H^0_a(298{,}15) - \varepsilon^0_{C\equiv N}$$
$$SE^0(298{,}15) = 179{,}9 - 214{,}0 = -34{,}1 \text{ kcal mol}^{-1} \qquad (6.32)$$

Acest compus este puternic destabilizat datorită localizării electronului impar pe atomul de carbon, după cum s-a văzut în paragraful 31.

Dimerul NCCN :

$$SE^0(298{,}15) = \Delta H^0_a(298{,}15) - \varepsilon_{C-C} - 2\,\varepsilon_{C\equiv N}$$
$$SE^0(298{,}15) = 493{,}86 - 85{,}48 - 428{,}0 = -19{,}62 \text{ kcal mol}^{-1} \qquad (6.33)$$

Dimerul este de asemenea destabilizat, probabil datorită efectelor de polarizare.

b) În cazul carbocationilor trebuie să luăm în considerare procesul de „atomizare" care conduce la ionul pozitiv $C^+$. Astfel în cazul $CH_3^+$ vom avea

$$CH_3^+ \rightarrow C^+ + 3H \tag{6.34}$$

Este ușor de arătat că energia de stabilizare a carbocationilor poate fi scrisă ca (vezi fig. 6.20):

$$SE^0(R^+) = SE(R) - I(R) + I(C) \tag{6.35}$$

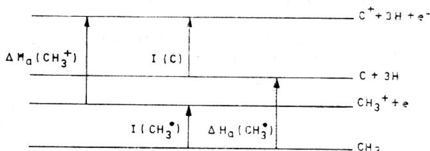



Fig. 6.20. — Energia de stabilizare a carbocationilor.

unde $SE^0(R)$ este energia de stabilizare a radicalului liber corespunzător, $I(R^\cdot)$ este potențialul lui de ionizare, iar $I(C)$ este potențialul de ionizare al atomului de carbon (259,65 kcal mol$^{-1}$ [36].

Astfel, de exemplu:

$$SE^0(CN^+) = SE^0(\dot{C}N) - I(\dot{C}N) + I(C)$$

$$SE^0(CN^+) = -34{,}1 - 327{,}5^{(36)} + 259{,}65 = -101{,}95 \text{ kcal mol}^{-1} \tag{6.36}$$

Valoarea mare a energiei de destabilizare a $CN^+$ nu e surprinzătoare deoarece radicalul $\dot{C}N$ este o specie puternic electronegativă.

c) În cazul carboanionilor trebuie să luăm în considerare procesul de „atomizare" care conduce la anionul $C^-$, ca de exemplu pentru $CH_3^-$:

$$CH_3^- \rightarrow C^- + 3\,H \tag{6.37}$$

Energia de stabilizare a carboanionilor va fi:

$$SE^0(R^-) = SE^0(R) + EA(R) - EA(C) \tag{6.38}$$

unde $EA(R)$ și $EA(C)$ reprezintă afinitățile pentru electron ale radicalului corespunzător și, respectiv atomului de carbon (29,33 kcal mol$^{-1}$ [37]). Astfel putem evalua $SE^0$ $(CN^-)$ ca fiind:

$$SE^0(CN^-) = -34{,}1 + 88{,}1 - 29{,}33 = 24{,}67 \text{ kcal mol}^{-1}$$

După cum era de așteptat, acest anion este stabilizat.

*Etani substituiţi*

Energiile de stabilizare ale unor etani substituiţi sînt prezentate în tabelul 6.22. Ele sînt atît pozitive cît şi negative şi sînt în general mici. Rezultatele pot fi explicate calitativ în funcţie de repulsiile sterice (termeni destabilizatori) şi de interacţiile electrostatice între substituenţi (termeni stabilizatori sau destabilizatori). Combinarea efectelor sterice şi polare conduce la valoarea mare a energiei de destabilizare găsită pentru hexacloretan.

Toţi compuşii din tabelul 6.22 pot fi consideraţi dimeri ai unor carbo-radicali R, obţinuţi prin reacţia de recombinare:

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R - R \tag{6.39}$$

Energia de disociere a legăturii centrale C—C a etanului substituit este egală cu minus căldura acestei reacţii. Este uşor de arătat că aceasta se poate scrie:

$$BDE(CC) = \varepsilon^0(CC) + SE^0(RR) - 2SE^0(R^{\bullet}) \tag{6.40}$$

*Tabelul 6.22*

Energiile de stabilizare ale etanilor substituiţi (kcal $mol^{-1}$, 298,15 K)

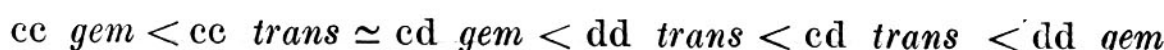
| Molecula | $\Delta H_f^{0(38)}$ | $\Delta H_a^0$ | $\sum_i \varepsilon_i^0$ | $SE^0$ |
|---|---|---|---|---|
| $(CH_3)_2$ | − 20,24 | 674,64 | 664,62 | [0,02]*) |
| $(CH_3CH_2)_2$ | − 30,36 | 1234,96 | 1234,66 | [0,30]*) |
| $[(CH_3)_2CH]_2$ | − 42,61 | 1797,41 | 1798,34 | [−0,93]*) |
| $[(CH_3)_3C]_2$ | − 54,00 | 2359,00 | 2365,78 | −6,78 |
| $(CH_2F)_2$ | −105,40 | 693,40 | 693,06 | [ 0,34]*) |
| $(CHF_2)_2$ | −207,90 | 729,50 | 731,82 | −2,32 |
| $(CF_3)_2$ | −320,90 | 776,10 | 773,02 | 3,08 |
| $(CCl_3)_2$ | − 33,20 | 548,40 | 590,26 | −41,86 |
| $(CH_2NH_2)_2$ | − 4,07 | 988,67 | 988,24 | [ 0,43]*) |
| $(CH_2OH)_2$ | − 93,90 | 867,50 | 865,22 | 2,26 |
| $(CH_2CN)_2$ | 52,58 | 1065,42 | 1073,48 | −8,06 |
| $[CH(OH)_2]_2$ | −181,92 | 1074,72 | 1071,30 | 3,42 |
| $(C_6H_5CH_2)_2$ | 32,40 | 3089,60 | 3087,72 | 1,88 |
| $(CH_2{=}CH{-}CH_2)_2$ | 20,11 | 1526,29 | 1526,52 | [−0,23]*) |

*) Valori nesemnificative.

*Etilene substituite*

Energiile de stabilizare ale unor etilene disubstituite sînt prezentate în tabelul 6.23.

Folosind notaţia c pentru grupa atrăgătoare de electroni $\pi$ (CN) şi d pentru grupul donor — $\pi$(OH) se găseşte următoarea ordine de creştere a stabilităţii :



$$\text{cc } gem < \text{cc } trans \simeq \text{cd } gem < \text{dd } trans < \text{cd } trans < \text{dd } gem$$

*Tabelul 6.23*

**Energiile de stabilizare ale etilenelor disubstituite (kcal mol$^{-1}$, 298,15 K)**

| Olefina | $\Delta H_f^{0(38)}$ | $\Delta H_a^0$ | $\sum_i \varepsilon_i^0$ | SE$^0$ |
|---|---|---|---|---|
| $CH_2=C(CN)_2$ | 84,79*) | 929,01 | 943,52 | −14,51 |
| $(CN)(H)C=C(H)(CN)$ | 81,30 | 932,50 | 942,20 | − 9,70 |
| $CH_2=C(OH)_2$ | −73,65*) | 743,05 | 733,08 | 9,97 |
| $(HO)(H)C=C(H)(OH)$ | −61,24*) | 730,64 | 731,76 | − 1,12 |
| $CH_2=C(OH)(CN)$ | 8,92*) | 832,68 | 838,30 | − 5,62 |
| $(HO)(H)C=C(H)(CN)$ | 3,33*) | 838,27 | 836,98 | 1,29 |

*) Valori semiempirice calculate pe baza energiilor totale ale structurilor optimizate utilizînd setul STO 4—31 G.

De aceea, se poate afirma că energia de stabilizare este o bună măsură a efectelor mezomere ale substituenţilor în funcţie de natura şi de poziţia lor.

*Radicali liberi*

Energiile de stabilizare ale unei largi categorii de radicali liberi au fost calculate pe baza expresiei pentru sistemele cu strat închis, cu parametrii Laidler.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 6.24. În cazul carboradicalilor ($\dot{C}XYZ$), energiile de stabilizare relative în raport cu metilul (considerat ca referinţă) sînt date în ultima coloană.

Deoarece aceste sisteme nu sînt întotdeauna plane, energiile de stabilizare nu pot fi explicate numai în funcţie de efecte mezomere. Se observă că radicalii centraţi pe atomul de carbon sînt cel mai bine stabilizaţi de grupe nesaturate ca vinil sau benzil, de grupe N-alchil şi de asemenea de o

*Tabelul 6.24*

Energiile de stabilizare ale radicalilor liberi (kcal mol$^{-1}$, 298,15 K)

| Radical | $\Delta H_f^{0(38)}$ | $\Delta H_a^0$ | $\sum_l \varepsilon_l^0$ | $SE^0$ | $\Delta SE^0(\dot{C}H_3)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\dot{C}H_3$ | 34,30 | 292,90 | 294,57 | −1,67 | 0,00 |
| $CH_3\dot{C}H_2$ | 25,60 | 576,70 | 574,59 | 2,11 | 3,78 |
| $CN\dot{C}H_2$ | 58,50 | 500,50 | 494,00 | 6,50 | 8,17 |
| $NH_2\dot{C}H_2$ | 37,00 | 455,30 | 451,38 | 3,92 | 5,59 |
| $CH_3NH\dot{C}H_2$ | 30,00 | 737,40 | 725,22 | 12,18 | 13,85 |
| $(CH_3)_2N\dot{C}H_2$ | 26,00 | 1016,50 | 1001,7 | 14,72 | 16,39 |
| $OH\dot{C}H_2$ | −6,20 | 393,00 | 389,87 | 3,13 | 4,80 |
| $CH_3O\dot{C}H_2$ | −2,80 | 664,70 | 661,06 | 3,64 | 5,31 |
| $F\dot{C}H_2$ | −7,90 | 301,90 | 303,79 | −1,89 | −0,22 |
| $(CH_3)_2\dot{C}H$ | 18,20 | 859,20 | 856,63 | 2,57 | 4,24 |
| $(CN)_2\dot{C}H$ | 90,27*) | 700,53 | 695,36 | 5,17 | 6,84 |
| $(OH)_2\dot{C}H$ | −44,46*) | 490,86 | 492,91 | −2,05 | −0,38 |
| $(CN)(NH_2)\dot{C}H$ | 57,68*) | 666,42 | 653,48 | 12,94 | 14,61 |
| $(CN)(OH)\dot{C}H$ | 22,31*) | 596,29 | 594,14 | 2,15 | 3,82 |
| $(CN)F\dot{C}H$ | 21,46*) | 504,34 | 507,13 | −2,79 | −1,12 |
| $F_2\dot{C}H$ | 58,26 | 319,06 | 323,17 | −4,11 | −2,44 |
| $(CH_3)_3\dot{C}$ | 8,00 | 1144,50 | 1140,15 | 4,35 | 6,02 |
| $CH_3\dot{C}(CN)_2$ | 82,97 | 982,93 | 979,0 | 3,92 | 5,59 |
| $CH_3\dot{C}(OH)_2$ | −56,50 | 777,90 | 777,75 | 0,15 | 1,82 |
| $CH_3C(\dot{C}N)(OH)$ | 13,06 | 880,64 | 878,38 | 2,26 | 3,93 |
| $\dot{C}F_3$ | −112,00 | 339,60 | 343,77 | −4,17 | −2,50 |
| $\dot{C}Cl_3$ | 19,06 | 238,60 | 252,39 | −13,79 | −12,12 |
| $CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2$ | 39,40 | 733,80 | 720,52 | 13,28 | 14,95 |
| $C_6H_5{-}\dot{C}H_2$ | 47,80 | 1513,20 | 1501,12 | 12,08 | 13,75 |
| $CH_2{=}\dot{C}H$ | 68,35 | 429,75 | 435,91 | −6,16 | −4,49 |
| $HC{\equiv}C\cdot$ | 122,00 | 271,90 | 287,47 | −15,57 | −13,90 |
| $C_6H_5\cdot$ | 78,50 | 1207,40 | 1217,67 | −10,27 | −8,60 |
| $C_5H_5\cdot$ | 60,90 | 1054,10 | 1034,86 | 19,24 | 20,91 |
| $\dot{N}H_2$ | 46,00 | 171,20 | 183,14 | −11,94 | — |
| $\dot{O}H$ | 9,40 | 102,30 | 107,83 | −5,53 | — |
| $CH_3O\cdot$ | 3,83 | 382,97 | 379,02 | 3,95 | — |
| $t$-BuO· | −21,60 | 1233,70 | 1231,17 | 2,53 | — |
| $CH_3OO\cdot$ | 6,70 | 439,70 | 419,06 | 20,24 | — |
| $\dot{C}N$ | 101,00 | 182,90 | 214,00 | −31,10 | — |
| $H\dot{C}O$ | 9,00 | 273,60 | 260,35 | 13,35 | — |
| NO | 21,60 | 151,00 | 110,69**) | 40,31 | — |
| FO | 26,00 | 52,50 | 48,12***) | 4,38 | — |

*) Valori semiempirice (nivelul 4–31G).

**) $\varepsilon$(N–O) calculat din $\Delta H_f^0$(HNO).

***) $\varepsilon$(F–O) calculat din $\Delta H_f^0$(HOF).

*Tabelul 6.25*

Clasificarea radicalilor liberi în funcție de SE⁰ (kcal mol⁻¹)

| Radical | $SE^0$ (kcal $mol^{-1}$) | BDE(RH)[38] (kcal $mol^{-1}$) | | Tipul |
|---|---|---|---|---|
| $\dot{C}{\equiv}N$ | −31,10 | 120,80 | — | σ, centrat pe C |
| $\dot{C}{\equiv}CH$ | −15,57 | 119,76 | — | σ, centrat pe C |
| $\dot{C}Cl_3$ | −13,79 | 95,70 | ddd | σ, centrat pe C |
| $\dot{N}H_2$ | −11,94 | 109,10 | — | σ, centrat pe N |
| $C_6H_5\cdot$ | −10,27 | 110,80 | — | σ, centrat pe C |
| $\dot{C}H{=}CH_2$ | −6,16 | 108,00 | — | σ, centrat pe C |
| $\dot{O}H$ | −5,53 | 119,30 | — | σ, centrat pe O |
| $\dot{C}F_3$ | −4,17 | 106,40 | ddd | σ, centrat pe C |
| $CN\dot{C}HF$ | −2,79 | 90,40*) | cd | π |
| $OH\dot{C}HOH$ | −2,05 | 101,31*) | dd | σ, centrat pe C |
| $\dot{C}H_2F$ | −1,89 | 101,00 | d | σ, centrat pe C |
| $\dot{C}H_3$ | −1,67 | 104,30 | — | π |
| $CH_3\dot{C}H_2$ | 2,11 | 98,00 | d | π |
| $CN\dot{C}HOH$ | 2,15 | 85,89*) | cd | π |
| $\dot{C}H_2OH$ | 3,13 | 93,97 | d | σ |
| $\dot{C}H_2NH_2$ | 3,92 | 94,60 | d | σ |
| $\dot{C}H(CN)_2$ | 5,17 | 80,29*) | cc | π, delocalizat |
| $\dot{C}H_2CN$ | 6,50 | 93,00 | c | π, delocalizat |
| $C_6H_5\dot{C}H_2$ | 12,08 | 87,90 | c | π, delocalizat |
| $CH_3NH\dot{C}H_2$ | 12,12 | 87,00 | d | (π, delocalizat) |
| $CN\dot{C}HNH_2$ | 12,94 | 81,84*) | cd | π, delocalizat |
| $CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2$ | 13,28 | 86,60 | — | π, delocalizat |
| $(CH_3)_2N\dot{C}H_2$ | 14,72 | 84,00 | d | (π, delocalizat) |
| $C_5H_5\cdot$ | 19,24 | 80,60 | — | π, delocalizat |
| $CH_3OO\cdot$ | 20,64 | — | — | π, delocalizat |
| NO | 40,31 | 49,90 | — | π, delocalizat |

*) Valori semiempirice (nivelul 4—31 G).

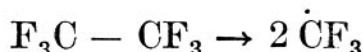
substituție captodativă [39] specifică (vezi de exemplu $(CN)(NH_2)\dot{C}H$). După cum se arată în tabelul 6.25, energiile de stabilizare pot fi folosite pentru clasificarea radicalilor liberi în funcție de tipul lor, care corespunde structurii electronice și de aceea configurației lor.

Aceste rezultate pot fi rezumate în modul următor :

| $SE^0$ (kcal $mol^{-1}$) | Tipul | Configurația |
|---|---|---|
| $<0$ | σ, centrat pe atom | piramidală |
| $<5$ | σ, centrat pe atom sau π | piramidală plană |
| $>5$ | π, delocalizat | plană |

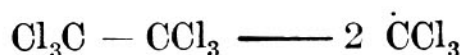
Este bine cunoscut că viteza de recombinare a radicalilor $\dot{C}N$ ($SE^0 = -31,1$ kcal mol$^{-1}$) este foarte mare, în timp ce NO ($SE^0 = 40,31$ kcal mol$^{-1}$) este un radical persistent. Aceasta conduce la ideea că, în absența efectelor sterice sau polare, noțiunile de stabilitate cinetică sau termodinamică au aceeași semnificație. Cu alte cuvinte, un radical persistent și cu atît mai mult unul stabil trebuie să aibă, în majoritatea cazurilor, o valoare mare a energiei de stabilizare.

Efectul termic al reacției de recombinare a unor specii date sau energia de disociere a legăturii corespunzătoare, (BDE(CC)) pot fi de asemenea analizate în funcție de energiile de stabilizare. După cum se va arăta în exemplele următoare, BDE(CC) va fi cu atît mai mare cu cît dimerul este mai stabilizat, iar radicalul corespunzător este mai puțin stabilizat :



$$F_3C - CF_3 \rightarrow 2\,\dot{C}F_3$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $SE^0$ 3,08 | $2 \times (-4,17)$ | BDE(CC) = 96,90 | (6.41) |
| stabilizat | destabilizat | mare | |



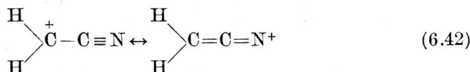
$$Cl_3C - CCl_3 \longrightarrow 2\,\dot{C}Cl_3$$

| | | |
|---|---|---|
| $SE^0$ −41,86 | $2 \times (-13,79)$ | BDE(CC) = 71,20 |
| puternic destabilizat | destabilizat | mică |

Se poate conchide, contrar opiniei în general acceptate, că BDE(CC) nu este măsura adecvată a stabilității unui radical liber centrat pe atomul de carbon.

*Carbocationi*

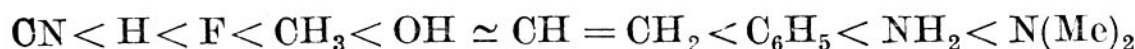
Energiile de stabilizare ale unei serii de carbocationi sînt conținute în tabelul 6.26. Stabilitățile relative în raport cu $CH_3^+$ sînt prezentate în ultima coloană. Se poate observa că toți carbocationii, presupuși în general plani, sînt stabilizați prin efectul mezomer al substituenților, indiferent de natura lor (grupe acceptoare sau donoare de electroni $\pi$).
Opinia recent acceptată [40], conform căreia un grup ca de exemplu CN poate stabiliza un carbocation prin delocalizarea sarcinii pozitive, este ilustrată de următoarele structuri de rezonanță :



$$H_2\overset{+}{C} - C \equiv N \leftrightarrow H_2C = C = N^+ \qquad (6.42)$$

Totuși, considerînd $CH_3^+$ ca referință, putem presupune că grupele acceptoare destabilizează carbocationii.

Rezultatele din tabelul 6.26 ne permit să ordonăm substituenții în funcție de creșterea influenței stabilizatoare :



$$CN < H < F < CH_3 < OH \simeq CH = CH_2 < C_6H_5 < NH_2 < N(Me)_2$$

Tabelul 6.26

Energiile de stabilizare ale carbocationilor (kcal mol$^{-1}$, 298,15 K)

| Ionul ($R^+$) | $SE^0(R^\bullet)$ | $I(R^\bullet)$(38) | $SE^0$ | $SE^0(CH)_3^+$ |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3^+$ | −1,67 | 227,37 | 30,61 | 0,00 |
| $CH_3CH_2^+$ | 2,11 | 193,70 | 68,06 | 37,45 |
| $(CH_3)_2CH^+$ | 2 57 | 172,95 | 89,27 | 58,66 |
| $(CH_3)_3C^+$ | 4,35 | 159,11 | 104,89 | 74,28 |
| $FCH_2^+$ | −1,89 | 205,23 | 52,53 | 21,92 |
| $F_2CH^+$ | −4,11 | 200,62 | 54,92 | 24,31 |
| $F_3C^+$ | −4,17 | 211,46 | 44,02 | 13,47 |
| $Cl_3C^+$ | −13,79 | 202,47 | 43,39 | 12,78 |
| $NH_2CH_2^+$ | 3,92 | 142,97 | 120,60 | 89,99 |
| $OHCH_2^+$ | 3,13 | 175,26 | 87,52 | 56,91 |
| $CNCH_2^+$ | 6,50 | 250,70 | 15,45 | −15,16 |
| $CH_2{=}CH{-}CH_2^+$ | 13,28 | 187,48 | 85,45 | 54,84 |
| $C_6H_5CH_2^+$ | 12,08 | 166,03 | 105,70 | 75,09 |
| $(CH_3)_2N{-}CH_2^+$ | 14,72 | 131,44 | 142,93 | 112,32 |

După cum era de așteptat, cei mai buni donori $\pi$ sînt substituenții cu cel mai puternic efect stabilizator.

*Ioni negativi*

Tabelul 6.27 conține energiile de stabilizare ale unei serii de ioni negativi și stabilitățile relative ale acestor specii în raport cu $CH_3^-$(ultima coloană). Se poate observa că toți substituenții stabilizează $CH_3^-$, care apare astfel drept cel mai „destabilizat" anion. Efectele mezomere ale

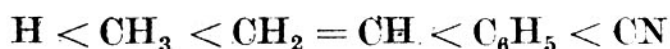
Tabelul 6.27

Energiile de stabilizare ale ionilor negativi (kcal mol$^{-1}$, 298,15 K)

| Ion($R^-$) | $SE^0(R^\bullet)$ | $A(R^\bullet)$(38) | $SE^0$ | $SE^0(CH_3^-)$ |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3^-$ | −1,67 | 1,80 | −29,20 | 0,00 |
| $CH_3CH_2^-$ | 2,11 | <7,80 | >−19,42 | <9,78 |
| $F_3C^-$ | −4,17 | 46,40 | 12,90 | 42,10 |
| $Cl_3C^-$ | −13,79 | 33,20 | −9,92 | 19,28 |
| $CNCH_2^-$ | 6,50 | 34,70 | 11,87 | 41,07 |
| $(CN)_2CH^-$ | 5,17 | 60,20 | 36,04 | 65,24 |
| $CN{-}CHOH^-$ | 2,15 | 30,30 | 3,12 | 32,32 |
| $CH{=}CH{-}CH_2^-$ | 13,28 | 12,70 | −3,35 | 25,85 |
| $C_6H_5CH_2^-$ | 12,08 | 20,30 | 3,05 | 32,25 |
| $C_5H_5^-$ | 19,24 | 41,20 | 31,11 | 60,31 |
| $C_6H_5^-$ | −10,26 | 50,73 | 11,74 | 40,34 |
| $CN^-$ | −31,10 | 88,10 | 27,67 | 56,87 |

diferitelor grupe nu permit explicarea acestor rezultate, deoarece carbanionii nu au în general o structură plană. Energia de stabilizare relativ mare a $FC_3^-$ poate fi explicată prin efectul inductiv al atomilor de fluor, care permit delocalizarea sarcinii negative pe întregul sistem.

Putem conchide că influenţa stabilizatoare a substituenţilor creşte în ordinea :



$$H < CH_3 < CH_2 = CH < C_6H_5 < CN$$

O ultimă remarcă privind datele din tabelul 6.27 se referă la valoarea mare a energiei de stabilizare a anionului ciclopentadienil (comparabilă cu energia de stabilizare a benzenului : 45,8 kcal $mol^{-1}$) ; aceasta demonstrează caracterul aromatic al anionului $C_5H_5^-$, în acord cu regula $4n+2$ a lui Hückel.

## 6.4. Teoria cuantică a reactivităţii chimice

### 6.4.1. Consideraţii generale

Scopul fundamental al fizicii cuantice moleculare este explicarea şi prevederea reactivităţii diverselor specii chimice. În figura 6.21 prezentăm un rezumat al principalelor abordări teoretice ale acestei probleme. Deoarece experienţele implică întotdeauna un ansamblu de molecule, plecăm de la funcţia de undă corespunzătoare $\Psi(a\{x, X, t\})$, unde $a$ este numărul de molecule studiate la momentul $t$ şi $x$, $X$ reprezintă coordonatele carteziene asociate electronilor şi, respectiv nucleelor. Variabila timp $t$ este necesară deoarece procesele chimice nu sînt procese staţionare ci sînt efectiv dependente de timp. În majoritatea studiilor teoretice dimensiunea problemei se reduce considerînd o reacţie elementară care implică numai una sau două molecule. Problema care se pune deci este calculul funcţiei $\Psi(x, X, t)$. O altă simplificare este aceea că sistemul în reacţie poate fi descris printr-o serie de soluţii staţionare ale ecuaţiei Schrödinger independentă de timp. Funcţia de undă căutată devine atunci $\Psi(x, X)$. În final, aproximaţia Born-Oppenheimer conduce la separarea mişcărilor electronilor şi nucleelor, descrise respectiv de funcţiile de undă $\Psi(X)$ şi $\Psi_X(x)$, ultima fiind calculată pentru orice configuraţie nucleară dată. Metoda Born-Oppenheimer poate fi folosită şi pentru sistemele în care separarea mişcării electronilor de a nucleelor nu este permisă. Energia asociată funcţiei de undă electronice este în mod obişnuit denumită energia potenţială a sistemului reactant. Aceasta duce la noţiunea de hipersuprafaţă de energie potenţială, care este corelată cu cîmpul de forţă aplicat unei configuraţii nucleare. În funcţie de acurateţea lor, suprafeţele de energie potenţială pot fi folosite fie pentru a determina calea de reacţie şi mecanismul corespunzător, fie pentru a rezolva ecuaţia nucleară. Ambele aspecte vor fi analizate în cadrul acestui capitol.

Rezolvarea ecuaţiei nucleare ne permite să introducem timpul ca variabilă explicită. Pentru sisteme foarte simple acest lucru se realizează făcînd apel la metodele mecanicii cuantice. Se poate de asemenea aplica

o tratare clasică, în care nucleele nu mai sînt considerate particule cuantice ci clasice, în mişcare pe hipersuprafaţa de energie potenţială. Ambele tratări conduc la noţiunea de probabilitate de reacţie, corelată cu constanta de viteză a reacţiei prin următoarea ecuaţie dedusă în cadrul mecanicii statistice :

$$k\,(\text{statistic}) = \int \text{probabilitate} \times \text{densitatea stării}$$

În acest mod, se pot obţine rezultate care descriu evoluţia sistemului în ansamblu. Pe lîngă aceasta, constantele de viteză calculate sînt dependente de temperatură.

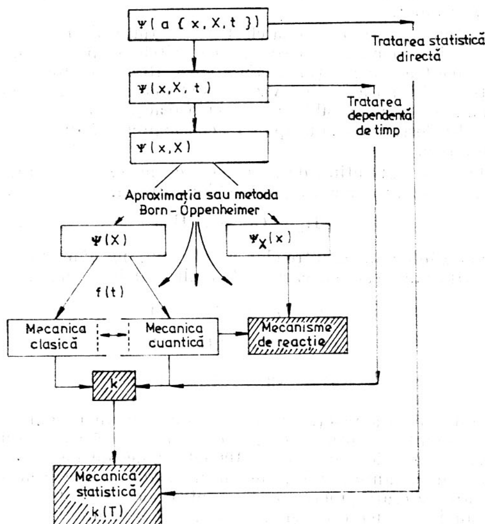



Fig. 6.21. — Rezumat al abordărilor teoretice ale reactivităţii chimice.

În acest capitol vom considera atît problema calculului constantei de viteză cît şi problema determinării mecanismelor de reacţie. O privire istorică asupra diverselor tratări teoretice ale reactivităţii chimice poate fi găsită în alte cărţi [41].

### 6.4.2. Calculul constantei de viteză

Dintre principalele metode de calcul ale constantei de viteză a unei reacţii chimice vom aborda aici numai două, bazate pe teoria stării de tran-

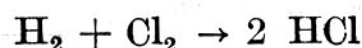
ziție (TST) și pe teoria ciocnirilor. Totuși vom discuta și modul de abordare cuantic și statistic. Să reamintim întîi cîteva aspecte ale reacțiilor chimice.

#### 6.4.2.1. Considerații generale privind reacțiile chimice

Există în general patru moduri de producere a reacțiilor chimice. Cel mai simplu este acela de a încălzi amestecul de reacție. Prin încălzire înțelegem orice operație care aduce amestecul de reacție la o temperatură superioară lui zero absolut. În consecință, putem denumi acest tip de reacții ca *reacții termochimice.*

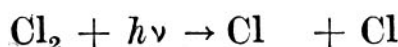
Anumite reacții se produc la electrozi cu ajutorul unui cîmp electric, astfel de reacții se denumesc *electrochimice.* Altele se produc sub acțiunea radiațiilor; acestea sînt reacțiile *radiochimice.* Reacțiile produse sub acțiunea radiațiilor UV sau a luminii vizibile sînt denumite reacții *fotochimice.* În ultimii ani a devenit posibilă producerea reacțiilor prin experimente cu *fascicule moleculare.* Acest nou tip de reacții se pretează în special interpretărilor teoretice.

Trebuie să reamintim, de asemenea, că nu există un raport direct între mecanismul unei reacții și stoechiometria ei. Atunci cînd scriem:

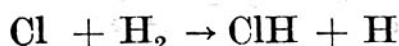


$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ HCl$$

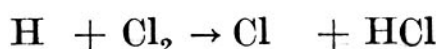
pentru reacția fotochimică între clor și hidrogen, nu dăm nici o indicație despre mecanismul reacției, care ar fi mult mai bine sugerat scriind:



$$Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl + Cl$$



$$Cl + H_2 \rightarrow ClH + H$$



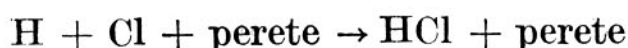
$$H + Cl_2 \rightarrow Cl + HCl$$

De fapt această reacție în lanț conduce la un randament cuantic mediu de ordinul a o sută de mii. Aceasta înseamnă că un singur foton declanșează, în medie, formarea a 100 000 molecule de acid clorhidric. Lungimea medie a lanțului inițiat de un singur foton este de aceea de circa 100 000 etape. Fiecare proces constînd într-o ciocnire între un atom și o moleculă sau între o moleculă și un foton poate fi denumit proces elementar (sau simplu, proces) al reacției complete. Scopul principal al acestui capitol este de a explica în ce mod se poate calcula constanta de viteză a acestor procese.

Pentru a completa analiza mecanismului de reacție putem spune că pereții vasului ce conține moleculele reactante joacă un rol important. Ei permit recombinarea speciilor active, respectiv a atomilor de H și Cl conform proceselor:

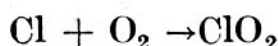
$$Cl + Cl + \text{perete} \rightarrow Cl_2 + \text{perete}$$

$$H + H + \text{perete} \rightarrow H_2 + \text{perete}$$



$$H + Cl + \text{perete} \rightarrow HCl + \text{perete}$$

În plus impurități ca de pildă $O_2$ pot de asemenea contribui la întreruperea lanțului.

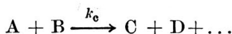


$$Cl + O_2 \rightarrow ClO_2$$

Acest exemplu simplu arată că, înainte de a face apel la mecanica ondulatorie pentru a studia o reacție chimică, este necesar să dispunem de anumite informații privind mecanismul ei, bazate pe o interpretare corectă a multor rezultate experimentale.

#### 6.4.2.2. Teoria stării de tranziție

Fie un proces bimolecular:



$$A + B \xrightarrow{k_c} C + D + \ldots$$

care are loc în fază gazoasă.

Viteza $v$ a reacției este, prin definiție:

$$v = \frac{d[C]}{dt} \qquad (6.43)$$

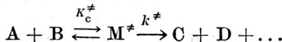
unde $[C]$ este concentrația moleculelor $C$. Teoria cinetică conduce la ecuația:

$$v = k_c[A]\ [B] \qquad (6.44)$$

unde $k_c$ este constanta de viteză a procesului bimolecular, exprimată în unități de concentrație.

În timpul ciocnirii între moleculele A și B se formează un anumit „complex activat" $M^{\neq}$. Ipoteza stării de tranziție [42] constă în faptul că o stare a acestui complex are un timp de viață suficient de lung pentru a fi în echilibru termodinamic cu reactanții.

Se poate de aceea scrie:



$$A + B \underset{}{\overset{K_c^{\neq}}{\rightleftarrows}} M^{\neq} \xrightarrow{k^{\neq}} C + D + \ldots$$

Dacă prin $k^{\neq}$ notăm constanta de viteză a descompunerii complexului activat (sau complexul de tranziție) viteza reacției poate fi scrisă ca:

$$v = k^{\neq}[M^{\neq}] \qquad (6.45)$$

Fie $K_c^{\neq}$ constanta de echilibru a procesului care conduce la formarea complexului activat:

$$K_c^{\neq} = \frac{[M^{\neq}]}{[A]\ [B]} \qquad (6.46)$$

Considerînd ultimele două ecuații este ușor de văzut că:

$$v = k^{\neq} K_c^{\neq} [A] [B] \tag{6.47}$$

Ținînd seama de ecuația (6.44) obținem în final:

$$k_c = k^{\neq} K_c^{\neq} \tag{6.48}$$

Calculul lui $k_c$ se reduce la calculul $k^{\neq}$ și $K_c^{\neq}$. Vom discuta aceste două tipuri de calcule separat, însă, înainte de a o face, vom adăuga două observații. În primul rînd, dacă reacția este reversibilă ar trebui luat în considerare și procesul invers:

$$C + D \rightarrow M^{\neq}$$

dar, deoarece în orice caz la începutul reacției concentrațiile lui C și D sînt zero, acest proces este neglijabil. De aceea calculul pe care îl dezvoltăm în continuare este aplicabil și în cazul în care reacția este reversibilă, dar este la început.

În al doilea rînd, am neglijat perturbarea produsă de dispariția lui $M^{\neq}$ prin procesul:

$$M^{\neq} \rightarrow C + D + \ldots$$

Diferiți autori [43] au arătat că această aproximație este în general convenabilă.

Eyring [44] a calculat $k^{\neq}$, constanta de viteză a descompunerii complexului activat în produși finali. El a arătat că, în primă aproximație $k^{\neq}$ este dat de expresia:

$$k^{\neq} = \frac{kT}{h} \tag{6.49}$$

unde prin $k$ s-a notat constanta lui Boltzmann (deducerea acestei expresii și alte detalii asupra teoriei stării de tranziție au fost date de Daudel [45]). De aceea, $k^{\neq}$ este independent de natura complexului activat. Specificitatea unei anumite constante de viteză $k_c$ rezidă în valoarea lui $K_c^{\neq}$.

$K_c^{\neq}$ este o constantă de echilibru care poate fi exprimată cu ajutorul funcțiilor de partiție. Într-adevăr e ușor de arătat că:

$$K_c^{\neq} = \frac{[M^{\neq}]}{[A]\,[B]} = K_p^{\neq} (R'T)^{-\Delta\nu^{\neq}} \tag{6.50}$$

unde $K_p^{\neq}$ este constanta de echilibru în unități de presiune, $R'$ este constanta gazelor în litri-atmosfere iar $\Delta\nu^{\neq}$ este variația numărului de moli în procesul care conduce la complexul activat (aici $\Delta\nu = -1$).

După cum s-a arătat în paragraful 4.2.6., putem scrie*) :

$$K_p^{\neq} = \frac{f_{M^{\neq}}}{f_A f_B} \exp\left[\frac{-\Delta U^{0\neq}(0)}{RT}\right] \tag{6.51}$$

unde $\Delta U^{0\neq}(0)$ este energia de formare a lui $M^{\neq}$ la 0 K din A și B :

$$\Delta U^{0\neq}(0) = N\Delta\varepsilon^{\neq} = N(\varepsilon_{0M^{\neq}} - \varepsilon_{0A} - \varepsilon_{0B}) \tag{6.52}$$

Reamintim că nivelul energetic fundamental al fiecărei specii conține energia de nul :

$$\varepsilon_{0j} = (\text{ZPE})_j + u_{0j} \tag{6.53}$$

Astfel, se poate vedea imediat că :

$$K_c^{\neq} = \frac{f_{M^{\neq}}}{f_A f_B} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon^{\neq}}{kT}\right) R'T \tag{6.54}$$

Mărimea $\Delta\varepsilon^{\neq}$ este „denumită" bariera de energie potențială la 0 K. În acest mod se obține ecuația fundamentală a teoriei stării de tranziție :

$$k_c = \frac{kT}{h} \frac{f_{M^{\neq}}}{f_A f_B} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon^{\neq}}{kT}\right) R'T \tag{6.55}$$

care se referă la o stare standard ($p = 1$ atm). Constanta de viteză $k_c$ poate fi scrisă și în forma mai generală :

$$k_c = \frac{kT}{h} \frac{f_{M^{\neq}}}{f_A f_B} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon^{\neq}}{kT}\right)\left(\frac{R'T}{P}\right)^{m-1} \tag{6.56}$$

unde $m$ este ordinul global de reacție iar $P$ este presiunea (în general considerată 1 atm).

Această expresie este în special utilă pentru definirea unităților pentru $k_c$.

Este de asemenea ușor de arătat că :

$$k_p = \frac{kT}{h} \frac{f_{M^{\neq}}}{f_A f_B} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon^{\neq}}{kT}\right)(P)^{1-m} \tag{6.57}$$

*) În această expresie numărul lui Avogadro este introdus implicit în funcția de partiție pentru translație.

sau, formal, dacă $P = 1$ atm.

$$k_p = \frac{kT}{h} \frac{f_{M^{\neq}}}{f_A f_B} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon^{\neq}}{kT}\right) \tag{6.58}$$

Să exprimăm acum constantele de viteză în funcţie de $\Delta H^{\neq}$ şi $\Delta S^{\neq}$. Putem scrie:

$$k_p = \frac{kT}{h} K_p^{\neq} \tag{6.59}$$

dar:

$$K_p^{\neq} = \exp\left(-\frac{\Delta G_p^{0\neq}}{RT}\right) \tag{6.60}$$

Astfel urmează că:

$$k_p = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_p^{\neq}}{RT}\right) \tag{6.61}$$

şi

$$k_c = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_p^{\neq}}{RT}\right) R'T \tag{6.62}$$

(Am eliminat indicele $^0$ pentru comoditate şi vom proceda la fel în continuare). Forma explicită a lui $\Delta G_p^{\neq}$, $\Delta H_p^{\neq}$ şi $\Delta S_p^{\neq}$ este uşor de dedus pe baza relaţiilor (6.51), (6.52) şi (6.60):

$$\Delta G_p^{\neq} = -RT \ln k_p^{\neq} \tag{6.63}$$

$$\Delta G^{\neq} = N\Delta\varepsilon^{\neq} - RT \ln \frac{f_{M^{\neq}}}{f_A f_B} \tag{6.64}$$

Pe de altă parte:

$$\Delta H_p^{\neq} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln k_p}{\partial T}\right)_p \tag{6.65}$$

$$\Delta H_p^{\neq} = RT^2 \left[\frac{\partial \ln (f^{\neq}/f_A f_B)}{\partial T}\right]_p + N\Delta\varepsilon^{\neq} \tag{6.66}$$

În final:

$$\Delta S_p^{\neq} = \frac{\Delta H_p^{\neq} - \Delta G_p^{\neq}}{T} \tag{6.67}$$

şi

$$\Delta S_p^{\neq} = R \ln \frac{f^{\neq}}{f_A f_B} + RT \left[\frac{\partial \ln (f^{\neq}/f_A f_B)}{\partial T}\right]_p \tag{6.68}$$

Astfel entropia de activare depinde numai de funcţiile de partiţie, dar entalpia de activare depinde în principal de bariera de potenţial la 0 K.

Constantele de viteză $k_p$ şi $k_c$ pot fi scrise în forma:

$$k_p = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H_p^{\neq}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_p^{\neq}}{R}\right) \quad (6.69)$$

şi, respectiv:

$$k_c = \frac{kT}{h} \text{ex}\left(-\frac{\Delta H_p^{\neq}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_p^{\neq}}{R}\right) R'T \quad (6.70)$$

Se poate arăta uşor că [46]:

a) $$\Delta H_p^{\neq} = \Delta H_c^{\neq} + \Delta\nu^{\neq} RT = \Delta U_c^{\neq} + 2\Delta\nu^{\neq} RT \quad (6.71)$$

unde $U_c^{\neq}$ este bariera de activare la temperatura $T$ pentru concentraţiile exprimate în molarităţi:

$$\Delta U_c^{\neq} = \Delta U^{\neq}(T) = N\Delta\varepsilon^{\neq} + \Delta[U(T) - U(0)]^{\neq} \quad (6.72)$$

b) $$\Delta S_p^{\neq} = \Delta S_c^{\neq} + R\Delta\nu^{\neq} \ln(R'T) \quad (6.73)$$

deci pentru o reacţie de ordinul doi:

$$k_c = \frac{kT}{h} e^2 \exp\left(-\frac{\Delta U_c^{\neq}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_c^{\neq}}{R}\right) \quad (6.74)$$

Vom deduce acum expresiile explicite ale parametrilor Arrhenius $E_a$ şi $A$, obţinuţi în general considerînd concentraţiile molare:

$$E_a = E_c; \qquad A = A_c$$

Introducînd (6.62) în bine cunoscuta relaţie:

$$E_c = RT^2 \left(\frac{\partial \ln k_c}{\partial T}\right)_p \quad (6.75)$$

se obţine:

$$E_c = RT^2 \left[\frac{1}{T} + \frac{\Delta G_p^{\neq}}{RT^2} - \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \Delta G_p^{\neq}}{\partial T}\right)_p + \frac{1}{T}\right] \quad (6.76)$$

şi deoarece:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_p^{\neq}}{\partial T}\right)_p = -\Delta S_p \quad (6.77)$$

ecuaţia (6.76) devine:

$$E_c = 2\,RT + \Delta H_p^{\neq} \quad (6.78)$$

În final, utilizînd (6.71) cu $\Delta\nu^{\neq} = -1$, se găsește :

$$E_c = \Delta U_c^{\neq} \quad \text{sau} \quad E_c = \Delta U^{\neq}(T) \tag{6.79}$$

Mai explicit :

$$E_c = N\Delta\varepsilon^{\neq} + \Delta[U(T) - U(0)]^{\neq} \tag{6.80}$$

sau :

$$E_c = N\Delta u_0^{\neq} + \Delta(ZPE)^{\neq} + \Delta[U(T) - U(0)]^{\neq} \tag{6.81}$$

Putem distinge trei tipuri de „energii de activare" :

(a) Energia de activare reală, adică energia experimentală de activare Arrhenius, $E_c$, care este egală cu $\Delta U^{\neq}(T)$,

(b) Bariera de activare la 0 K, $\Delta\varepsilon^{\neq}$, care diferă de $E_c$ prin termenul de corecție termică și, în cele din urmă,

(c) Bariera de potențial la 0 K, care nu conține termenul de corecție ZPE.

Considerînd concentrațiile exprimate în unități de presiune, energia de activare Arrhenius se va scrie :

$$E_p = E_c - RT \tag{6.82}$$

sau, mai explicit :

$$E_p = N\Delta u_0^{\neq} + \Delta(ZPE)^{\neq} + [U(T) - U(0)]^{\neq} - RT \tag{6.83}$$

Desigur am putea defini și entalpiile de activare corespunzătoare, dar nu prea sînt utilizate. Nu vom da aici detalii de calcul privind evaluarea corecțiilor termice și ZPE. Este de remarcat faptul că proprietățile termodinamice ale stării de tranziție se calculează fără a ține seama de frecvența de vibrație imaginară corespunzătoare mișcării în lungul coordonatei de reacție. În final o expresie explicită pentru factorul preexponențial al ecuației Arrhenius se poate deduce din relațiile (6. 74) și (6. 79) :

$$A_c = \frac{kT}{h} e^2 \exp\left(\frac{\Delta S_c^{\neq}}{R}\right) \tag{6.84}$$

sau, utilizînd ecuația (6.73) :

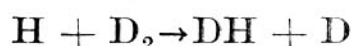
$$A_c = \frac{kT^2}{h} R' e^2 \exp\left(\frac{\Delta S_p^{\neq}}{R}\right) \tag{6.85}$$

Expresia corespunzătoare pentru $A_p$ se obține din (6.69), (6.71) și (6.82) :

$$A_p = \frac{kT}{h} e \exp\left(\frac{\Delta S_p^{\neq}}{R}\right) \tag{6.86}$$

Ecuația (6.81) arată că energia de activare depinde în principal de bariera de activare $\Delta U_0^{\neq}$, care poate fi calculată numai prin metodele „*ab initio*" ale chimiei cuantice. De aceea calculul barierelor de potențial reprezintă o problemă centrală în cadrul teoriei stării de tranziție. Să considerăm

acum exemplul clasic al reacţiei de schimb izotopic :



$$H + D_2 \rightarrow DH + D$$

în care D semnifică deuteriul. În timpul ciocnirii se formează un complex activat care conţine trei nuclee şi trei electroni. Fie $r_1$ şi $r_2$ distanţele de la unul dintre nuclee, de exemplu H, la ceilalţi doi, $D_1$ şi respectiv, $D_2$ şi $\theta$ unghiul dintre vectorii $r_1$ şi $r_2$. În cadrul aproximaţiei Born-Oppenheimer putem calcula energia electronică $u$ a sistemului ca o funcţie de $r_1$, $r_2$ şi $\theta$. Se poate găsi forma contururilor izoenergetice pentru $\theta = 180°$ folosind o metodă propusă de Eyring care introduce un parametru empiric (detalii ulterioare sînt date de Daudel [45]); se obţin două gropi de potenţial (una pentru o valoare mare a lui $r_1$, cealaltă pentru o valoare mare a lui $r_2$), separate printr-un deal. Eyring propune argumente care conduc la concluzia că pentru alte valori ale lui $\theta$ dealul este mai înalt. De aceea pentru a trece clasic de la reactanţi ($H + D_2$) la produşi ($DH + D$) energia electronică a sistemului trebuie să depăşească vîrful dealului. În timpul ciocnirii, energia totală a reactanţilor este constantă; astfel cînd energia electronică creşte, energia cinetică asociată nucleelor trebuie să scadă. Starea corespunzătoare acestui vîrf trebuie să aibă un timp de viaţă relativ lung. Acesta este motivul pentru care se presupune că acest vîrf corespunde complexului activat.

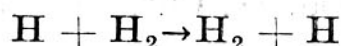
Contribuţia energiei electronice la bariera de potenţial reprezintă înălţimea şeii. După cum s-a arătat anterior pentru a obţine energia de activare reală trebuie să luăm în considerare energia de vibraţie a nucleelor la 0 K şi corecţiile termice atît pentru starea de tranziţie cît şi pentru reactanţi.

Formula (6.55) poate fi îmbunătăţită luînd în considerare efectul tunel şi coeficientul de transmisie $\eta$. Formula :

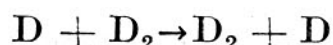
$$k^{\neq} = \frac{kT}{h}$$

a fost obţinută presupunînd că $n = 1$, ceea ce echivalează cu a spune că toate ciocnirile ce conduc la starea de tranziţie conduc şi la produşii finali.

Introducînd toate aceste îmbunătăţiri şi calculînd diferite funcţii de partiţie, Eyring a calculat constantele de viteză pentru reacţiile :



$$H + H_2 \rightarrow H_2 + H$$



$$D + D_2 \rightarrow D_2 + D$$

$$H + HD \rightarrow H_2 + D$$

Tabelul 6.28 compară rezultatele calculelor cu măsurătorile experimentale.

Concordanţa este surprinzător de bună şi conferă încredere în teoria stării de tranziţie. Acesta este de fapt motivul pentru care această teorie a fost larg utilizată.

*Tabelul 6.28*

**Constantele de viteză teoretice şi experimentale pentru cîteva reacţii elementare ($cm^3\ mol^{-1}s^{-1}$)**

| Reacţia | | 300 K | 1000 K |
|---|---|---|---|
| $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ | calculat | $7,3 \times 10^7$ | $1,5 \times 10^{12}$ |
| | experimental | $9 \times 10^7$ | $2 \times 10^{12}$ |
| $D + D_2 \rightarrow D_2 + H$ | calculat | $3 \times 10^7$ | $0,76 \times 10^{12}$ |
| | experimental | | $1,2 \times 10^{12}$ |
| $H + HD \rightarrow H_2 + D$ | calculat | $2,2 \times 10^7$ | $0,52 \times 10^{12}$ |
| | experimental | | $0,68 \times 10^{12}$ |

Înainte de a încheia această scurtă descriere a teoriei stării de tranziţie, vom da două dintre diversele expresii care au fost propuse pentru „factorul de tunelare" $(1 + t)$. În 1932 Wigner [47] a propus o metodă care este o primă aproximaţie aplicabilă oricărei forme de curbă a energiei potenţiale. Corecţia cuantică a lui Wigner pentru o vibraţie cu frecvenţa imaginară $i\nu_t^{\neq}$ este dată de :

$$(1 + t) = 1 + \frac{(h\nu_t^{\neq}/RT)^2}{24} \tag{6.87}$$

Studii recente [48] au confirmat valabilitatea corecţiilor lui Wigner pentru reacţiile cu transfer de proton. Ţinînd seama de corecţiile pentru efectul tunel, parametrii lui Arrhenius devin :

$$E_a(t) = E_a - RT\frac{(h\nu_t^{\neq}/kT)^2}{12}\left[1 + \frac{h\nu_t^{\neq}/kT)^2}{24}\right]$$

$$A(t) = -A\left[1 + \frac{(h\nu_t^{\neq}/kT)^2}{24}\exp\left(\frac{E_a(t) - E_a}{RT}\right)\right]$$

O corecţie mai precisă a fost propusă de Bell [49] pentru o curbă de potenţial de formă parabolică. Christov [50] a dat o deducere a formulei propusă de Bell :

$$(1 + t) = \frac{\theta}{\sin\theta}\exp\left[\text{ctg}\,\theta\,(1 - \theta)\right] \tag{6.88}$$

unde :

$$\theta = \frac{\pi T_c}{2T} \tag{6.89}$$

$T_c$ fiind temperatura critică definită ca :

$$T_c = \frac{h\nu_t^{\neq}}{\pi k} \tag{6.90}$$

În conformitate cu rezultatele lui Cristov, comportarea clasică se menţine atîta timp cît temperatura este mai mare decît dublul lui $T_c$. Un efect tunel mare apare pentru temperaturi mai mici decît $T_c/2$ ; sub $T_c/2$ este necesară o tratare cuantică completă.

Goldanskii a introdus o altă definiţie a temperaturii caracteristice pentru efectul tunel bazată nu pe frecvenţa imaginară (adică pe curbura drumului de reacţie la starea de tranziţie) ci pe înălţimea ($\Delta\varepsilon^{\neq}$) şi lărgimea ($d$) a barierei [51] :

$$T_g = \frac{h}{k\pi d}\sqrt{\left(\frac{\Delta\varepsilon^{\neq}}{2\mu}\right)} \tag{6.91}$$

unde $\mu$ este masa redusă a particulei care trece prin barieră. Ţinînd seama de această corecţie, parametrii Arrhenius devin :

$$E_a(t) = E_a - RT\,(1 - \theta\ \mathrm{ctg}\ \theta)$$

$$A(t) = A\,\frac{\theta}{\sin\theta}\,\exp\,[\mathrm{ctg}\,(\theta - 1)]$$

Pentru o barieră strict parabolică ambele temperaturi $T_c$ şi $T_g$ vor coincide.

#### 6.4.2.3. Teoria ciocnirilor

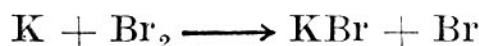
*Experienţe cu fascicule moleculare*

Pentru scopuri teoretice, modul cel mai bun de a genera o reacţie chimică este de a realiza o ciocnire între o moleculă ce are o viteză dată, caracterizată prin numere cuantice de rotaţie, vibraţie şi electronice cunoscute, şi o altă moleculă, descrisă cu aceeaşi precizie. Fasciculele moleculare permit realizarea efectivă a acestor condiţii foarte bune [52].

Reacţia este produsă într-o cameră mare unde se creează un vid înaintat. Camera conţine doi generatori mobili de fascicule moleculare, plasaţi astfel încît unghiul dintre ei poate fi ales. Dacă este vorba de molecule neutre se utilizează difuzia termică. Pentru fascicule ionice se utilizează acceleratori de ioni. Ei prezintă un avantaj important deoarece produc fascicule ionice în care toţi ionii posedă aproximativ aceeaşi viteză. Pentru molecule neutre trebuie introduse filtre de viteză dacă se urmăreşte obţinerea unui fascicul monocinetic. În camera respectivă se introduc de asemenea cîţiva detectori mobili, care permit măsurarea distri-

buției unghiulare a produșilor. Dacă se lucrează cu ioni se utilizează spectrometre de masă pentru a măsura viteza produșilor.

De exemplu, pentru a studia reacția :



$$K + Br_2 \longrightarrow KBr + Br$$

este nevoie de detectori chimici. Un detector de tungsten este capabil să extragă un electron atît din K, cît și din KBr. Pe de altă parte, un detector confecționat dintr-un aliaj de tungsten și platină ce conține 8% tungsten nu reacționează cu KBr dar reacționează cu K. Un contor electronic, cuplat cu detectorul de tungsten permite numărarea atît a K, cît și a KBr. Un contor electronic cuplat cu un detector de platină va număra numai K. Prin diferență, se poate determina numărul de molecule KBr produse.

În figura 6.22 se prezintă distribuția unghiulară a KBr într-o experiență cu fascicule moleculare încrucișate, în care fasciculele de K și $Br_2$ sînt produse prin termodifuzie la 686 și respectiv 314 K, unghiul între fascicule fiind de 90°. Detalii privind fasciculele moleculare sînt prezen-

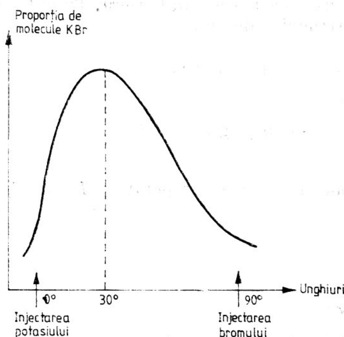


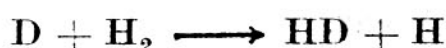

Fig. 6.22. — Distribuția unghiulară KBr într-un experiment cu fascicule încrucișate.

tate în literatură [53]. Din acest tip de experiențe secțiunea eficace a reacției poate fi măsurată pentru orice unghi de difuzie.

*Aproximația semiclasică*

O tratare completă a ciocnirilor moleculare în cadrul mecanicii ondulatorii rămîne o problemă foarte dificilă. Deoarece nucleele sînt grele comparativ cu electronii, se adoptă de obicei o tratare semiclasică. Ea constă în calculul suprafeței de energie potențială a moleculei în ciocnire considerată ca o supermoleculă. Potențialul se introduce în hamiltonianul mecanicii clasice și traiectoriile nucleelor sînt calculate în funcție de condițiile inițiale. Astfel de calcule permit evaluarea vitezei de reacție pentru condiții experimentale date.

Pentru a ilustra acest procedeu, vom considera încă odată reacția :



$$D + H_2 \longrightarrow HD + H$$

Într-o primă etapă vom calcula energia potențială a sistemului HDH ca funcție de trei distanțe interatomice :

$$H^{(1)}H^{(2)} = R_1 ; \quad H^{(1)}D = R_2 ; \quad H^{(2)}D = R_3$$

Astfel de calcule pot fi realizate utilizînd un mare număr de configurații, construite pe un set de bază de funcții atomice suficient de mare. O astfel de bază se poate construi din orbitalii de tipul $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, asociați cu fiecare nucleu. Este interesant de remarcat că un astfel de calcul confirmă ipoteza lui Eyring (§6.4.2.2), care presupune că punctul din șea corespunde unei structuri liniare a sistemului $H_2D$.

A doua etapă a acestui procedeu constă în introducerea funcției $u$ ($R_1$, $R_2$, $R_3$) obținută, în hamiltonianul mecanicii clasice. De fapt, calculele anterioare nu generează funcția $u$ însăși ci un set de valori numerice ale lui $u$ pentru un set de valori ale celor trei distanțe $R_1$, $R_2$, $R_3$. De aceea trebuie să găsim o funcție analitică, care să fiteze cît se poate de bine diferitele valori numerice obținute prin metoda interacției configuraționale.

Hamiltonianul clasic poate fi scris :

$$H = \frac{1}{2\mu_{HH}} \sum_{i=1}^{i=3} P_i^2 + \frac{1}{2\mu_{D,HH}} \sum_{i=4}^{i=6} P_i^2 + \frac{1}{2M} \sum_{i=7}^{i=9} P_i^2 + (Q_1, Q_2, \ldots, Q_9) \qquad (6.92)$$

unde $Q_1$, $Q_2$, $Q_3$ sînt coordonatele relative ale unui atom de hidrogen față de celălalt $Q_4$, $Q_5$, $Q_6$ coordonatele lui D față de centrul de greutate al $H_2$ și $Q_7$, $Q_8$, $Q_9$ coordonatele centrului de greutate al moleculei. Prin $\mu$ s-au notat masele reduse iar prin $P_i$ momentele conjugate.

Ecuațiile clasice sînt :

$$\frac{dQ_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_i}$$

$$\frac{dP_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial Q_i} = -\frac{\partial u}{\partial Q_i} \qquad (6.93)$$

Rezolvîndu-le pentru un set de condiții inițiale se obțin traiectoriile corespunzătoare ale nucleelor.

Figura 6.23 arată un rezultat tipic [54]. Distanța $R_1$ corespunzătoare lui $H_2$ oscilează în timpul apropierii lui D. Molecula HD se formează dintr-odată și distanța corespunzătoare $R_2$ oscilează. Distanțele $R_1$ și $R_3$ cresc, arătînd că un atom de hidrogen se îndepărtează de noua moleculă HD obținută. Această figură corespunde condițiilor inițiale care conduc la formarea HD ; ele sînt condițiile de reacție care conduc la produșii finali.

În mod evident alte condiţii conduc numai la o ciocnire elastică, molecula de $H_2$ fiind perturbată un timp scurt dar nu afectată. Figura 6.24 prezintă un astfel de caz.

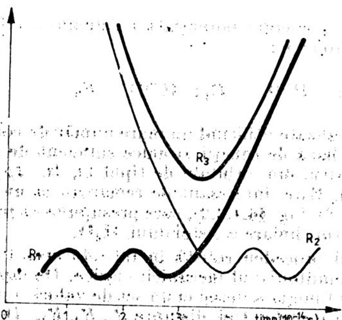



Fig. 6.23. — Traiectorie tipică pentru ciocnirea $D + H_2$.

Cea de a treia etapă constă în calculul probabilităţii reacţiei, luînd în considerare toate condiţiile iniţiale posibile şi condiţiile experimentale.

Înainte de a discuta aceasta, trebuie să adăugăm o remarcă importantă. Analiza figurii 6.24 arată că reacţia are loc într-un timp foarte

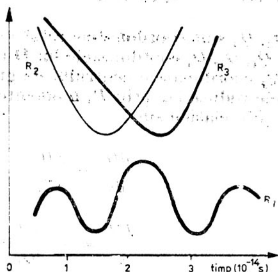



Fig. 6.24. — Ciocnirea elastică $D + H_2$.

scurt (de ordinul a $10^{-14}$ s). În acest interval, complexul activat *nu poate* fi în echilibru termodinamic cu reactanţii. Este imposibil să scriem funcţiile de partiţie pentru starea de tranziţie. De aceea, ipoteza lui Eyring şi Polanyi care presupune că o stare a acestui complex are un timp de viaţă suficient de lung pentru a fi în echilibru termodinamic cu reactanţii, nu este valabilă. *Teoria stării de tranziţie este incorectă în cazul acestei reacţii.* Vom discuta mai tîrziu în detaliu consecinţele acestei observaţii foarte importante.

Revenind la cea de a treia etapă a tratării semiclasice, trebuie să calculăm probabilitatea reacţiei. În acest scop Karplus, Porter şi Sharma [54] au folosit metoda Monte Carlo. Cu alte cuvinte ei au generat stochastic un set de condiţii iniţiale, au calculat traiectoriile şi raportul dintre numărul traiectoriilor care duc la reacţie şi numărul total al acestora. Este convenabil să exprimăm probabilitatea de reacţie $P_r$ ca o funcţie de parametrul de impact $b$ al ciocnirii, viteza relativă $V_R$ şi numerele cuantice de rotaţie şi vibraţie $J$ şi $v$ care descriu starea iniţială a moleculei de hidrogen.

Putem scrie :

$$P_r(V_R, J, v, b) = \lim_{N \to \infty} \frac{N_r(V_R, J, v, b)}{N(V_R, J, v, b)} \tag{6.94}$$

unde $N$ este numărul total de traiectorii care corespund unei alegeri a variabilelor $V_R$, $J$, $v$, $b$ iar $N_r$, numărul de traiectorii reactive. Secţiunea eficace totală de reacţie $S_r$ se obţine uşor din ecuaţia :

$$S_r(V_R, J, v) = 2\pi \int_0^{b_{max}} P_r(V_R, J, v, b)\; b\mathrm{d}b \tag{6.95}$$

Etapa finală este calculul vitezei de reacţie din secţiunea eficace de reacţie. În mod evident procedeul de calcul al vitezei va depinde de condiţiile experimentale. Dacă se foloseşte difuzia termică fără filtru de viteze, trebuie să introducem o distribuţie maxwelliană pentru viteze şi o distribuţie Boltzmann pentru starea de rotaţie-vibraţie. În aceste condiţii constanta de viteză $k_c(t)$ se poate scrie :

$$\begin{aligned} k_c(t) = {} & Q_{Jv}^{-1} \left[ \sum_{v,J} f_J (2J + 1) \exp\left( -\frac{E_{v,J}}{kT} \right) \times \right. \\ & \times N_A \left( \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \left( \frac{\mu_{DHH}}{kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} S_r(V_R, J, v) \times \\ & \left. \times \exp\left( -\frac{\mu_{D,HH}\, V_R^2}{2kT} \right) V_R^3\, \mathrm{d}V_R \right] \end{aligned} \tag{6.96}$$

unde $Q_{Jv}$ reprezintă funcţia de partiţie de rotaţie-vibraţie, $f_J$ este ponderea statistică a stării $E_{v,J}$, $S_r(V_R, J, v)$ — secţiunea eficace de rotaţie şi $N_A$ — numărul lui Avogadro care se introduce pentru ca $k_c(T)$ să fie exprimat în $cm^3$ $mol^{-1}$ $s^{-1}$.

Urmînd procedeul descris mai sus, Karplus, Porter şi Sharma au obţinut o serie de rezultate interesante. Se observă de exemplu, că reacţia nu are loc sub un anumit prag relativ de energie, evaluat la 5,69 kcal

mol$^{-1}$. În plus, valoarea calculată pentru $k_c(T)$ este bine reprezentată între 300 și 1 000 K prin relația:

$$k_c(T) = A_c \exp\left(\frac{-E_c}{RT}\right) \quad (6.97)$$

cu:

$$E_c = 7{,}435 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$A_c = 4{,}334 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Aceste rezultate sînt în foarte bun acord cu rezultatele experimentale:

$$E_c = 7{,}5 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$A_c = 5{,}4 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Teoria și experimentul conduc la o energie de activare de 7,5 kcal mol$^{-1}$. Este interesant de adăugat că acest rezultat corespunde folosirii unei suprafețe de energie potențială pentru care:

$$N\Delta u_0^{\neq} = 9{,}13 \text{ kcal mol}^{-1}$$

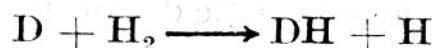
și

$$N\Delta\varepsilon^{\neq} = 8{,}85 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Aceste rezultate subliniază faptul că pragul de reacție, barierele de potențial și energia de activare nu sînt noțiuni identice. Să notăm de asemenea că, folosind aceeași suprafață de energie potențială, teoria vitezelor absolute conduce la o energie de activare de 8,812 kcal mol$^{-1}$ valoare foarte apropiată de bariera corectată pentru $\Delta$ (ZPE).

*Tratarea cuanto-mecanic*

Considerăm acum o tratare mai completă, cuanto-mecanică pentru a putea aprecia importanța aproximației semiclasice introdusă anterior. De fapt un calcul complet cuanto-mecanic pentru o reacție de schimb cu o ciocnire care are loc în spațiul tridimensional nu există încă în literatură. Karplus [55] a considerat cazul simplificat al unei ciocniri liniare pe o suprafață de energie potențială simplificată. Figura 6.25 arată o comparație între probabilitățile de reacție calculate pentru procesul:



$$D + H_2 \longrightarrow DH + H$$

în cadrul tratării cuanto-mecanice (curba QM) și cele obținute prin tratare semiclasică (curba CM). Se observă că pragul reacției apare la o valoare mai mică a energiei în cadrul tratării cuantomecanice, datorită bine cunoscutului efect tunel. În plus, curba QM are un minim care nu apare pe curba CM și ar putea corespunde unui fenomen de rezonanță.

Totuşi cele două curbe au în linii mari acelaşi aspect, fapt care arată că tratarea semiclasică nu este chiar atît de rea. Aceasta şi pentru că, la ora actuală este singura metodă care poate fi aplicată pentru reacţiile între molecule de real interes pentru chimist.

*Tabelul 6.29*

Constantele de viteză cuantice şi semiclasice pentru reacţia $H + H_2$ ($cm^3\ mol^{-1}s^{-1}$)

| $T$ | $k_{clas} \times 10^{-11}$ | $k_{cuant} \times 10^{-11}$ |
|---|---|---|
| 300 | 0,0025 | 0,029 |
| 400 | 0,051 | 0,31 |
| 500 | 0,32 | 1,54 |
| 900 | 9,56 | 18 |

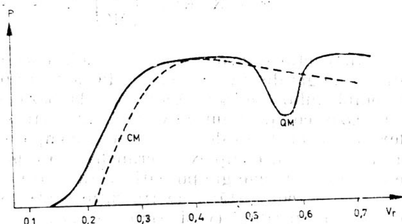
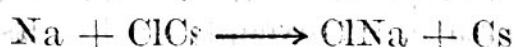



Fig. 6.25. – Probabilităţi de reacţie pentru $D + H_2 \rightarrow DH + H$.

Tabelul 6.29 prezintă efectele cantitative care decurg din efectul tunel. Se observă că diferenţele între tratările cuantică şi semiclasică nu sînt prea mari, cu excepţia temperaturilor joase. Pentru mai multe detalii asupra teoriei cuantice a ciocnirilor moleculare care conduc la reacţii poate fi consultat de exemplu articolul lui Michz [56].

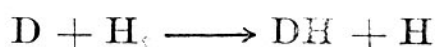
#### 6.4.2.4. Asupra valabilităţii teoriei stării de tranziţie

Revenim la problema valabilităţii teoriei stării de tranziţie. Faptul că în timpul ciocnirii a două molecule nu a fost pus în evidenţă un complex de viaţă lungă, pare a fi bine stabilit la ora actuală. Un astfel de complex ar putea fi obţinut numai dacă suprafaţa de energie potenţială ar prezenta un minim suficient de adînc, ca în reacţia :




Experienţele cu fascicule moleculare oferă posibilitatea confirmării rezultatelor teoretice obţinute în acest domeniu, deoarece distribuţia unghiulară a produşilor în acest tip de experiment ar fi puternic modificată de formarea unui complex de viaţă lungă.

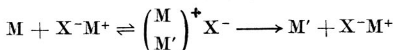
Experienţele cu fascicule moleculare efectuate pentru reacţia de schimb




sînt în acord cu rezultatele di teoria nirilor şi confirmă faptul că această reacţie este în esenţă u a de tip „ npulsiv”.

În ceea ce pi iveşte reacţia atom a ...-halogenură alcalină, distribuţia unghiulară şi viteza produşilor sîn în bună concordanţă cu prevederile unui model statistic de genul obişnuit în teoria descompuneri-

lor monomoleculare sau a fisiunii nucleare [57]. Datele arată că formarea complexului are loc cu o probabilitate mare la o distanţă de 8Å. Calitativ, structura electronică a complexului poate fi reprezentată prin :



$$M + X^-M^+ \rightleftharpoons \begin{pmatrix} M \\ M' \end{pmatrix}^+ X^- \longrightarrow M' + X^-M^+$$

În reacţia atom de halogen — moleculă de halogen distribuţia unghiulară şi energia de translaţie a produşilor este bine redată printr-un model al complexului oscilant. Acesta are la bază aceleaşi postulate statistice ca în cazul complexului de viaţă lungă, dar admite descompunerea complexului cu un timp de viaţă mediu comparabil cu perioada de rotaţie. În orice caz, un complex intermediar corespunzînd unui minim absolut pe suprafaţa de energie potenţială nu poate fi confundat cu un complex activat din teoria stării de tranziţie, care corespunde unui „minimax" pe această suprafaţă (vezi partea a III-a).

Ca o remarcă generală se poate spune că teoria stării de tranziţie nu a fost încă de fapt testată şi succesul ei rămîne un mister. Acesta este motivul pentru care diverşi cercetători au încercat construirea unei teorii atît de accesibilă ca aceea a lui Eyring, dar în care existenţa unui complex de ciocnire de viaţă lungă să nu fie necesară. Christov [41] pleacă de la o formulare cuanto-mecanică diferită de cea a lui Eyring, Walter şi Kimball [58]. În cadrul acestei tratări, distribuţia reactanţilor între diferitele nivele de energie (de rotaţie şi de vibraţie) este calculată statistic şi se obţine, pentru fiecare dintre reactanţi, probabilitatea de reacţie prin sau peste bariera de potenţial. În final constanta de viteză se scrie :

$$k = \frac{\chi T}{h} k_t \eta \frac{\widetilde{f}_{A,B}}{f_A f_B} e^{-\Delta\varepsilon^{\neq}/\chi T} \tag{6.98}$$

unde prin $\chi$ s-a notat constanta lui Boltzmann, $k_t$ se referă la efectul tunel şi $\widetilde{f}_{A,B}$ este funcţia de partiţie care descrie distribuţia reactanţilor între diferitele grade de libertate, cu excepţia celor asociate coordonatei de reacţie. În plus $\Delta\varepsilon^{\neq}$ este înălţimea şeii care nu corespunde în mod necesar unui complex de viaţă lungă. De aceea, această tratare reprezintă o reabilitare a noţiunii de barieră de potenţial, care rămîne importantă, chiar dacă nu se formează un complex activat în echilibru termodinamic cu reactanţii.

#### 6.4.2.5. Tratarea stochastică

Fie o moleculă browniană menţinută într-o groapă de potenţial de forţe de natura legăturii chimice sau de forţe intermoleculare. Molecula străbate bariera de potenţial ca rezultat al acţiunii forţelor de fond continuu. Din punct de vedere matematic, această situaţie, care este caracterizată printr-un proces de difuzie într-un cîmp de forţă, poate fi descrisă de ecuaţia diferenţială stochastică a lui Langevin [60]. Dacă se presupune că mediul ce înconjoară molecula este în echilibru termic, atunci distribuţia

vitezelor (y) datorită ciocnirilor întîmplătoare este maxwelliană, mişcarea fiind descrisă de următoarele ecuaţii :

$$\mathbf{dx} = \mathbf{y}\mathrm{d}t \tag{6.99}$$

$$d\mathbf{y} = -\beta\mathbf{y}\,\mathrm{d}t - \nabla\varphi(X)\,\mathrm{d}t + \left(\frac{2\beta\chi T}{m}\right)^{1/2}\mathrm{d}\mathbf{w} \tag{6.100}$$

În ecuaţia (6.100), primul termen din partea dreaptă provine din forţele intermoleculare la distanţă, — $\beta\mathbf{y}$ fiind viscozitatea dinamică pe unitatea de masă, care exprimă scăderea de viteză a moleculelor ca urmare a ciocnirilor întîmplătoare cu particulele mediului. Cel de al doilea termen reprezintă contribuţia cîmpului de forţă intern al moleculelor reactante, $\varphi(X)$ fiind funcţia potenţial a lui $V(X)$ pe unitatea de masă. Ultimul termen provine din forţele de fond continuu, datorate ciocnirilor. Intensitatea acestor forţe determină temperatura reactanţilor. Aceste forţe interne pot activa moleculele astfel încît să depăşească bariera de potenţial.

Dacă moleculele sînt imersate într-un fluid, parametrul $\beta$ poate fi calculat pe baza formulei lui Stokes :

$$\beta = \frac{6\pi a\eta}{\mu} \tag{6.101}$$

pentru un proces monomolecular, unde $a$ este raza sferei care reprezintă molecula, $\eta$ este coeficientul de viscozitate iar $\mu$ — masa redusă a moleculei. În cadrul acestei tratări stochastice, expresia finală a constantei de viteză :

$$k = -\frac{1}{C(t)}\frac{\mathrm{d}C(t)}{\mathrm{d}t} \tag{6.102}$$

unde $C(t)$ este concentraţia reală a moleculelor de reactant, poate fi scrisă :

$$k = \frac{1}{2\pi\beta}\,\frac{\prod_i^n \nu_i^{(R)}\,\nu_i^{(\neq)}}{\prod_i^{n-1}\nu_i^{(\neq)}}\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon^{\neq}}{\chi T}\right) \tag{6.103}$$

În această expresie, $\nu_i$ sînt, respectiv, frecvenţele principale ale reactanţilor ($\nu_i^{(R)}$) şi frecvenţele reale de vibraţie ale structurii de tranziţie ($\nu_i^{\neq}$). Termenul $\nu_i^{\neq}$ este frecvenţa imaginară a structurii de tranziţie. În final, $\Delta\varepsilon^{\neq}$ este diferenţa de energie între marginea şi fundul gropii de potenţial la punctul de tranziţie.

Expresia lui $k$ este o generalizare a rezultatului obţinut de Kramers pentru cazul monodimensional [61]. Tratarea este însă valabilă, numai dacă bariera de potenţial este mare comparativ cu energia termică.

#### 6.4.2.6. Concluzii

Înainte de a termina această succintă trecere în revistă a diferitelor teorii ale reactivității chimice, trebuie să menționăm că toate conduc la o expresie de tip Arrhenius pentru constanta de viteză :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Totuși interpretarea lui $A$ și $E_a$ și dependența lor de temperatură pot diferi esențial de la o teorie la alta. În plus, toate aceste teorii presupun că echilibrul termic al reactanților nu este perturbat de reacția chimică, ceea ce în mod cert, nu este întotdeauna adevărat.

În pofida acestor deficiențe, diferitele abordări prezentate, furnizează informații interesante asupra reactivității speciilor chimice.

### 6.4.3. Mecanisme de reacție

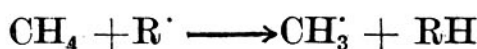
La ora actuală, din rațiuni pur practice, calcule exacte ale hipersuprafețelor de energie potențială și constantelor de viteză pot fi efectuate numai pentru supermolecule mici.

Pentru suprasisteme de mărime medie, hipersuprafețele pot fi calculate local cu o bună acuratețã în vecinătatea stării de tranziție sau de echilibru. De aceea, parametrii cinetici ai reacției și constanta de viteză corespunzătoare pot fi obținute în cadrul teoriei stării de tranziție. În plus, analiza structurii electronice a complexului activat furnizează informații asupra mecanismului de reacție.

Pentru supermolecule mari se pot obține numai hipersuprafețe de energie potențială aproximative — cel mai adesea în cadrul aproximației SCF, folosind seturi de bază mici. De aceea, se calculează numai porțiunea din suprafață care este de așteptat să conțină calea de reacție. Această tratare permite calculul căldurilor de reacție și al barierelor de activare, cu valori nu prea corecte. În plus, deoarece expresia analitică a suprafeței nu poate fi obținută, corecțiile termice și ZPE nu pot fi efectuate. Totuși, după cum se va arăta în continuare, o analiză detaliată a caracteristicilor geometrice și electronice ale supermoleculei de-a lungul căii de reacție poate da informații interesante asupra mecanismului respectivei transformări chimice. Vom arăta aici cîteva rezultate privind suprasistemele de mărime medie sau mare.

#### 6.4.3.1 Reacții cu extragere de hidrogen

Reacțiile cu transfer de hidrogen implicînd metanul și cinci specii diferite cu strat deschis au fost studiate la nivelul aproximațiilor SCF și CI. Aceste reacții elementare pot fi descrise prin ecuația :



$$CH_4 + R^{\cdot} \longrightarrow CH_3^{\cdot} + RH$$

Radicalul R și molecula corespunzătoare RH sînt conținute în tabelul 6.30. Pentru calculul SCF s-a folosit setul de bază 6−31 G, întrucît posedă raportul optim performanță/cost. Calculele CI au fost efectuate folosind o selecție a configurațiilor prin efecte de perturbare, utilizînd programul CIPSI [63].

Hipersuprafața locală de energie potențială, în vecinătatea structurii de echilibru a fiecărui radical sau moleculă poliatomică a fost calculată la nivelul aproximației SCF. Optimizarea geometriei acestor sisteme și analiza lor vibrațională au fost efectuate utilizînd metodele descrise explicit în partea a III-a a acestei cărți.

*Tabelul 6.30*

**Reacții cu extragere de hidrogen**

| Reacția | R | RH sau $XH_n$ |
|---|---|---|
| I | H | $H_2$ |
| II | $CH_3$ | $CH_4$ |
| | $NH_2$ | $NH_3$ |
| IV | OH | $OH_2$ |
| V | F | FH |

### *Structuri optimizate și analiza vibrațională*

Parametrii structurilor de echilibru și frecvențele de vibrație calculate în aproximația SCF sînt prezentați în tabelele 6.31 și, respectiv

*Tabelul 6.31*

**Structuri de echilibru (Å sau grade)**

| a) Geometrii optimizate la nivel SCF, setul de bază: 6−31G | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H_2$ | $CH_3$ | $CH_4$ | $NH_2$ | $NH_3$ | OH | $H_2O$ | HF |
| Distanțe X−H | 0,730 | 1,072 | 1,082 | 1,015 | 0,991 | 0,967 | 0,948 | 0,921 |
| Unghiuri H−X−H | — | 120,0 | 109,5 | 108,6 | 116,1 | — | 111,5 | — |
| **b) Geometrii experimentale** | | | | | | | | |
| | $H_2$ | $CH_3$ | $CH_4$ | $NH_2$ | $NH_3$ | OH | $H_2O$ | HF |
| Distanțe X−H | 0,742 | 1,079 | 1,085 | 1,024 | 1,012 | 0,971 | 0,957 | 0,917 |
| Unghiuri H−X−H | — | 120,0 | 109,5 | 103,4 | 106,7 | — | 104,5 | — |

6.32, şi sînt comparaţi cu datele experimentale. Pentru a studia stările de tranziţie s-a adoptat sistemul de coordonate interne definit în figura 6.26.

*Tabelul 6.32*

Frecvenţe de vibraţie ($cm^{-1}$)

| Compusul | $\bar{\nu}$ Teoretic (6—31G) | Experimental [64] | Simetria | Tipul |
|---|---|---|---|---|
| $H_2$ | 4 643,83 | 4 405,3 | $A_1$ | H—H întindere |
| $CH_3$ | 3 321,02 | 3 184 | $E_1$ | C—H întindere |
| | 3 124,85 | 3 002 | $A_1$ | C—H întindere |
| | 1 469,53 | 1 383 | $E_1$ | H—C—H forfecare |
| | 776,47 | 580 | $A_1$ | umbrelă |
| $CH_4$ | 3 372,05 | 3 018,7 | $F_2$ | C—H întindere |
| | 3 226,10 | 2 916,5 | $A_1$ | C—H întindere |
| | 1 718,17 | 1 534,0 | $E$ | H—C—H forfecare |
| | 1 532,95 | 1 306,0 | $F_2$ | umbrelă |
| $NH_2$ | 3 676,11 | 3 220 | $B_1$ | N—H întindere |
| | 3 553,77 | 3 173 | $A_1$ | N—H întindere |
| | 1 651,19 | 1 499 | $A_1$ | H—N—H forfecare |
| $NH_3$ | 3 985,25 | 3 444 | $E$ | N—H întindere |
| | 3 780,77 | 3 336 | $A_1$ | N—H întindere |
| | 1 814,29 | 1 627 | $E$ | H—N—H forfecare |
| | 596,81 | 950 | $A_1$ | umbrelă |
| OH | 3 954,96 | 3 735,21 | $A_1$ | O—H întindere |
| $H_2O$ | 4 143,22 | 3 755,79 | $B_1$ | O—H întindere |
| | 3 986,99 | 3 657,05 | $A_1$ | O—H întindere |
| | 1 678,01 | 1 594,59 | $A_1$ | H—O—H forfecare |
| HF | 4 150,24 | 4 138,32 | $A_1$ | H—F întindere |

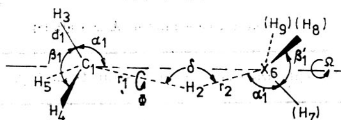



Fig. 6.26. — Coordonatele interne ale structurilor de tranziţie.

În funcţie de natura lui $X$, atomii de hidrogen $H_7$, $H_8$, $H_9$ şi coordonatele interne corespunzătoare pot sau nu exista. Distanţele şi unghiurile utilizate sînt cele din tabelul 6.33.

Proprietăţile unei structuri de tranziţie pot fi obţinute prin metodele utilizate pentru structurile de echilibru. Totuşi evaluarea iniţială a poziţiei este în general mai laborioasă. Detalii asupra acestei probleme pot fi găsite în altă parte [62]. Geometriile optimizate ale structurilor de tranziţie sînt prezentate în tabelul 6.34.

*Tabelul 6.33*

Sistemul de coordonate interne pentru $H_3C...H...XH_{n-1}$

| | |
|---|---|
| $C-H_2$ | $r_1$ |
| $X-H_2$ | $r_2$ |
| $C-H_3$, $C-H_4$, $C-H_5$ | $d_1$, $d_2$, $d_3$ |
| $X-H_7$, $X-H_8$, $X-H_9$ | $d'_1$, $d'_2$, $d'_3$ |
| $H_2-C-H_3$, $H_2-C-H_4$, $H_2-C-H_5$ | $\alpha_1$, $\alpha_2$, $\alpha_3$ |
| $H_2-X-H_7$, $H_2-X-H_8$, $H_2-X-H_9$ | $\alpha'_1$, $\alpha'_2$, $\alpha'_3$ |
| $H_3-C-H_4$, $H_3-C-H_5$ | $\beta_1$, $\beta_2$ |
| $H_7-X-H_8$, $H_7-X-H_9$ | $\beta'_1$, $\beta'_2$ |
| $C-H_2-X$ | $\delta$ |
| $H_3-C-H_2-X$ | $\Phi$ |
| $H_3-C-X-H_7$ | $\Omega$ |

Notă: Dacă C, H, X sînt coliniare, $\Phi$ degenerează într-un unghi liniar perpendicular pe $\delta$.

*Tabelul 6.34*

Geometriile structurilor de tranziţie (în Å sau grade)

| | H | $CH_3$ | $NH_2$ | OH | F |
|---|---|---|---|---|---|
| $d_1$ | 1,077 | 1,079 | 1,078 | 1,078 | 1,077 |
| $d_2$ | 1,077 | 1,079 | 1,079 | 1,077 | 1,077 |
| $d_3$ | 1,077 | 1,079 | 1,079 | 1,077 | 1,077 |
| $d'_1$ | — | 1,079 | 1,008 | 0,962 | — |
| $d'_2$ | — | 1,079 | 1,008 | — | — |
| $d'_3$ | — | 1,079 | — | — | — |
| $r_1$ | 1,3627 | 1,3571 | 1,3407 | 1,3335 | 1,2816 |
| $r_2$ | 0,9344 | 1,3571 | 1,2615 | 1,1920 | 1,1789 |
| $\alpha_1$ | 104,3 | 105,1 | 108,3 | 106,5 | 104,1 |
| $\alpha_2$ | 104,3 | 105,1 | 103,4 | 102,7 | 104,1 |
| $\alpha_3$ | 104,3 | 105,1 | 103,4 | 102,7 | 104,1 |
| $\alpha'_1$ | — | 105,1 | 104,8 | 104,6 | — |
| $\alpha'_2$ | — | 105,1 | 104,8 | — | — |
| $\alpha'_3$ | | 105,1 | — | — | — |
| $\beta_1$ | 114,1 | 113,5 | 113,6 | 114,3 | 114,3 |
| $\beta_2$ | 114,1 | 113,5 | 113,6 | 114,3 | 114,3 |
| $\beta'_1$ | — | 113,5 | 110,4 | — | — |
| $\beta'_2$ | — | 113,5 | — | — | — |
| $\delta$ | 180,0 | 180,0 | 187,7 | 186,5 | 180,0 |
| $\Phi$ | 180,0 | 180,0 | 180,0 | 180,0 | 180,0 |
| $\Omega$ | — | 180,0 | 58,1 | 180,0 | — |
| Simetria | $C_{3v}$ | $D_{3d}$ | $C_s$ | $C_s$ | $C_{3v}$ |

Frecvențele de vibrație ale complecșilor activați au fost de asemenea calculate și sînt prezentate în figura 6.27 împreună cu simetriile corespunzătoare și descrierea vibratorilor. Cîteva corelații între mișcările

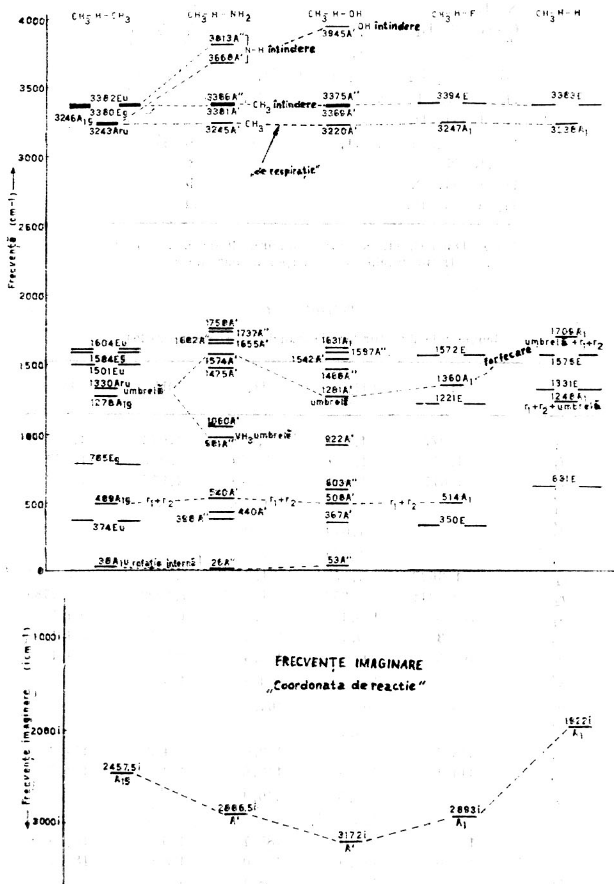



Fig. 6.27. — Frecvențe de vibrație ale structurii de tranziție $CH_3..H..R$ ($cm^{-1}$).

cele mai ușor de atribuit sînt reprezentate prin linii punctate. Frecvențele imaginare, corespunzînd mișcării în lungul coordonatei de reacție (o oscilație fără revenire) sînt indicate în partea de jos a diagramei. Reamintim că norma unei frecvențe imaginare este o măsură a îngustimii barierei.

Se poate observa că optimizările de geometrie făcute la nivel CI pentru speciile izolate dau, în medie, numai o vagă îmbunătățire a parametrilor structurali. De aceea se poate presupune că geometriile optimizate la nivel SCF pentru structurile de tranziție vor fi foarte asemănătoare cu cele CI, care au fost calculate. Astfel discuția modificărilor de geometrie la starea de tranziție se vor baza pe rezultate SCF. În plus, în această discuție vom lua în considerare parametrii geometrici principali ai stărilor de tranziție, adică $r_1$, $r_2$, C—X și unghiul „umbrelă" al grupării metil, $\gamma$, definit în figura 6.28. Valorile acestor parametri sînt indicate în tabelul 6.35.

*Tabelul 6.35*

Parametrii geometrici principali ai structurilor de tranziție (Å sau grade)

| | H | $CH_3$ | $NH_2$ | OH | F |
|---|---|---|---|---|---|
| $r_1$ | 1,363 | 1,357 | 1,341 | 1,334 | 1,282 |
| $r_2$ | 0,934 | 1,357 | 1,261 | 1,192 | 1,179 |
| C—X | 2,297 | 2,714 | 2,596 | 2,521 | 2,461 |
| $\gamma$ | 75,74 | 74,92 | 75,05 | 75,94 | 75,97 |

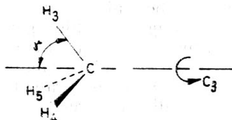



Fig. 6.28.—Unghiul „umbrelă" al grupării metil.

Este de asemenea interesant să definim distanțele relative $r_{rel.1}$ și $r_{rel.2}$ adică $r_1$ și $r_2$ împărțite respectiv prin lungimea legăturii corespunzătoare în molecula stabilă.

$$r_{rel.1} = \frac{r_1}{d(CH_4)} \; ; \quad r_{rel.2} = \frac{r_2}{d(RH)} \qquad (6.104)$$

Valorile lor sînt conținute în tabelul 6.36.

După cum reiese din tabelul 6.35, alungirea legăturii C—H care se rupe în starea de tranziție este întotdeauna mai mică de 0,3 Å. Astfel, în concordanță cu definiția lui Benson [65], toate reacțiile considerate aici au stări de tranziție cu interacție puternică. Mai mult, dacă exceptăm prima

reacţie (R=H), distanţa relativă $r_{rel.1}$ scade cu electronegativitatea atomului X al radicalului care atacă. Să rezumăm concluziile ce se pot trage din rezultatele optimizărilor de geometrie şi din analiza vibraţională. Cele mai

*Tabelul 6.36*

Distanţe relative în raport cu atomul de hidrogen care migrează

| | $r_{rel.1}$ | $r_{rel.2}$ | $r_{rel.1}/r_{rel.2}$ |
|---|---|---|---|
| H | 1,26 | 1,28 | 0,98 |
| $CH_3$ | 1,25 | 1,25 | 1,00 |
| $NH_2$ | 1,24 | 1,27 | 0,98 |
| OH | 1,23 | 1,26 | 0,98 |
| F | 1,18 | 1,28 | 0,92 |

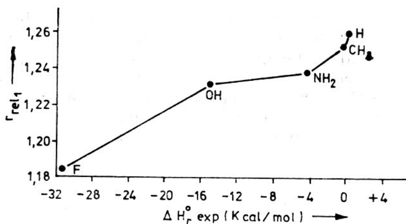



Fig. 6.29. — Reprezentarea distanţei relative $r_{rel.1}$ *versus* $\Delta H^0$ (298,16).

importante modificări de geometrie în starea de tranziţie afectează distanţele $r_1$ şi $r_2$, care sînt de fapt singurii parametri ce caracterizează diferitele reacţii. Mai precis, după cum se arată în figura 6.29, distanţa relativă $r_{rel.1}$ este în mod clar corelată cu exotermicitatea reacţiei, care este la rîndul ei parţial responsabilă de energia de activare corespunzătoare, în acord cu relaţia lui Evans şi Polanyi [66]. În figura 6.29 valorile $\Delta H^0$(298,16) sînt obţinute din $\Delta H^0_f$(298,16)[64,65].

Din punct de vedere geometric, postulatul lui Hammond [67] ar putea prevedea importanţa deformării legăturii care se rupe în starea de tranziţie. Ar putea de asemenea da indicaţii privind proporţia relativă de legături nou formate în complexul activat. Astfel, după cum se arată în ultima coloană a tabelului 6.36, raportul $r_{rel.1}/r_{rel.2}$ este egal cu unitatea pentru reacţiile cu migrare de hidrogen strict termoneutre, dar are valoarea 0,92 pentru cea mai exotermă dintre ele, ceea ce corespunde în mod clar unei stări de tranziţie mai asemănătoare cu reactanţii. În reacţiile cu extragere de atom, stare de tranziţie asemănătoare cu reactanţii ar fi aceea pentru care distanţa relativă $r_{rel.1}$ este mică, dar şi aceea în care noua legătură se formează în mai mică măsură decît se rupe cea veche.

### *Proprietăţi termodinamice*

Proprietăţile termodinamice ale reactanţilor, structurilor de tranziţie şi produşilor pot fi calculate pe baza formalismului descris în paragraful 4.2.6, cu frecvenţele de vibraţie calculate în aproximaţia SCF (vezi fig. 6.27). În acest mod se obţin corecţiile termice şi ZPE, capacităţile calorice molare şi entropiile conţinute în tabelul 6.37, împreună cu datele experimentale corespunzătoare. Se poate observa că valorile teoretice concordă bine cu cele experimentale. Regresia liniară dă pentru $C_p^0$ şi $S^0$ :

$$C^0_{(p)} = 0,9442 \; C^0_p(\mathrm{t}) + 0,500 \qquad (6.105)$$

$$S^0(\mathrm{exp}) = 0,9904 S^0(\mathrm{t}) + 0,783 \qquad (6.106)$$

cu coeficienţii de corelaţie 0,9896 şi respectiv 0,9956. Acest acord între teorie şi experiment este o confirmare a gradului de acurateţă nu numai a

*Tabelul 6.37*

Proprietăţi termodinamice la 298,16 K (cal mol$^{-1}$, Gibbs)*)

| Specia | $H^0(T) - H^0(0)$ | ZPE | $C_p^0$ teoretic | $C_p^0$ experimental | $S^0$ teoretic | $S^0$ experimental |
|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 1 481,25 | 0 | 4,97 | 4,97 | 27,39 | 27,39 |
| $CH_3-H-H$ | 2 577,39 | 28 653,33 | 10,48 | — | 51,58 | — |
| $H_2$ | 2 073,75 | 6 641,32 | 6,96 | 6,89 | 31,05 | 31,21 |
| $CH_3$ | 2 430,71 | 19 273,91 | 8,81 | 9,25 | 46,06 | 46,38 |
| $CH_3-H-CH_3$ | 3 364,77 | 49 761,55 | 15,27 | — | 64,53 | — |
| $CH_4$ | 2 380,53 | 30 560,35 | 8,22 | 8,52 | 44,36 | 44,48 |
| $NH_2$ | 2 371,63 | 12 696,04 | 7,99 | 8,02 | 46,36 | 46,50 |
| $CH_3-H-NH_2$ | 3 213,88 | 44 015,92 | 13,98 | — | 63,76 | — |
| $NH_3$ | 2 473,12 | 22 839,60 | 9,04 | 8,52 | 46,18 | 46,03 |
| OH | 2 073,75 | 5 653,85 | 6,96 | 7,17 | 42,53 | 43,88 |
| $CH_3-H-OH$ | 3 166,85 | 34 069,90 | 13,61 | — | 64,23 | — |
| $H_2O$ | 2 371,46 | 14 620,74 | 7,99 | 8,03 | 44,93 | 45,11 |
| F | 1 481,25 | 0 | 4,97 | 5,44 | 36,15 | 37,92 |
| $CH_3-H-F$ | 2 985,56 | 26 018,00 | 12,93 | — | 59,57 | — |
| HF | 2 073,74 | 5 933,03 | 6,96 | 6,96 | 41,46 | 41,51 |

*) Toate valorile experimentale din acest tabel sînt luate din referinţa 64.

frecvenţelor de vibraţie, dar şi al geometriilor optimizate, utilizate în calculul entropiilor de rotaţie.

*Parametrii cinetici şi termochimici*

Energiile totale calculate la nivel CI pe baza geometriilor optimizate prin metoda CI pentru speciile izolate şi a geometriilor optimizate SCF pentru structurile de tranziţie sînt prezentate în tabelul 6.38.

Aceste rezultate şi datele din tabelul 6.37 ne permit să calculăm căldurile standard de reacţie şi variaţiile corespunzătoare de entropie precum şi parametrii de activare $\Delta U^{\neq}(298{,}16)$ şi $\Delta S^{\neq}(298{,}16)$ pentru fie care reacţie cu migrare de hidrogen. Aceste mărimi sînt prezentate în tabelul 6.39. Pentru a obţine energii de activare teoretice comparabile cu cele experimentale trebuie să luăm în considerare efectul tunel, care se ştie că joacă un rol important în reacţiile cu transfer de proton. În acord cu teoria dezvoltată mai sus, acest efect este important la temperaturi mai joase decît $T_c/2$. Temperaturile caracteristice calculate pe baza formulei (6.90) propusă de Christov [50] sînt conţinute în tabelul 6.40. Se poate observa că toate $T_c'$ sînt mult peste temperatura standard. Aceasta în-

seamnă că ne putem aştepta ca o mare fracţiune de atomi de hidrogen să treacă prin barieră prin efect tunel la 300 K. Aplicînd metoda lui Wigner

*Tabelul 6.38*

Energiile totale la nivel CI (în u.a.)

| Specia | Energia CI | Energia experimentală |
|---|---|---|
| H | (−0,49823) | −0,5 |
| $CH_3-H-H$ | −40,76502 | — |
| $H_2$ | −1,15152 | −1,1744 |
| $CH_3$ | −39,63947 | −39,846 |
| $CH_3-H-CH_3$ | −70,90067 | — |
| $CH_4$ | −40,29260 | −40,526 |
| $NH_2$ | −55,63231 | −55,911 |
| $CH_3-H-NH_2$ | −95,89932 | — |
| $NH_3$ | −56,28750 | −56,588 |
| OH | −75,46154 | −75,783 |
| $CH_3-H-OH$ | −115,73600 | — |
| $H_2O$ | −76,11736 | −76,483 |
| F | −99,44823 | −99,809 |
| $CH_3-H-F$ | −139,72906 | — |
| HF | −100,11222 | −100,533 |

*Tabelul 6.39*

Parametrii termodinamici şi cinetici la 298,16 K (kcal $mol^{-1}$, Gibbs)

| R | H | $CH_3$ | $NH_2$ | OH | F |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta H^0$(t) | −4,10 | 0 | −2,28 | −4,25 | −11,52 |
| $\Delta H^0$(exp) | 0,62 | 0 | −4,26 | −14,52 | −31,28 |
| $\Delta S^0$(t) | 5,36 | 0 | 1,52 | 4,10 | 7,01 |
| $\Delta S^0$(exp) | 5,72 | 0 | 1,43 | 3,13 | 5,49 |
| $\Delta U^{\neq}$(t) | 14,18 | 19,35 | 16,45 | 9,13 | 3,13 |
| $\Delta U^{\neq}$(exp) | 11,9 [68] | 14,0 [69] | 10,3 [70] | 3,77 [71] | 1,15 [72] |
| $\Delta S_p^{\neq}$ (t) | −20,17 | −25,89 | −26,96 | −22,67 | −20,94 |
| $\Delta S_p^{\neq}$ (exp) | — | — | — | — | |

*Tabelul 6.40*

Temperaturi caracteristice $T_c$(K)

| R | H | $CH_3$ | $NH_2$ | OH | F |
|---|---|---|---|---|---|
| $T_c$ | 880 | 1125 | 1322 | 1453 | 958 |

[17] se obţin uşor corecţiile de efect tunel la energiile de activare date în tabelul 6.41, împreună cu $\Delta U^{\neq}$ corespunzătoare.

După cum se arată în figura 6.30, energiile de activare teoretice se corelează bine cu datele experimentale. Totuşi ele sînt supraestimate cu circa 30% pe întregul set de reacţii. Pe de altă parte, entalpiile teoretice

*Tabelu 16.41*

**Corecţiile de tunelare la $\Delta U^{\neq}$ şi energia de activare (kcal mol$^{-1}$, 298,16 K)**

| R | Corecţia | $\Delta U_t^{\neq}$ | $\Delta U_{exp}^{\neq}$ |
|---|---|---|---|
| H | −1,01 | 13,17 | 11,9 |
| $CH_3$ | −1,05 | 18,30 | 14,0 |
| $NH_2$ | −1,07 | 15,38 | 10,3 |
| OH | −0,95 | 8,18 | 3,77 |
| F | −0,93 | 2,20 | 1,15 |

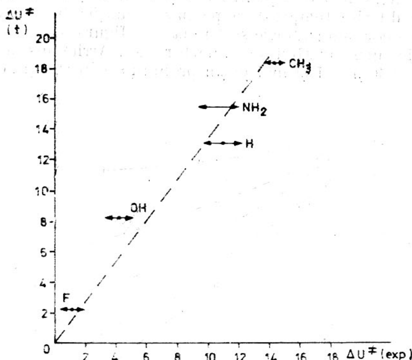



Fig. 6.30. — Energii de activare la 298,16 K. Valori teoretice şi experimentale.

de reacţie sînt întrucîtva mai puţin exacte decît energiile de activare. Totuşi, ordinea căldurilor experimentale de reacţie este corect reprodusă de rezultatele teoretice (vezi tabelul 6.39 şi fig. 6.31), chiar dacă valoarea calculată *ab initio* diferă de cea experimentală cu circa 5 kcal mol$^{-1}$ pentru

reacţia aproape termoneutră, şi este în mod sistematic subestimată pentru procesele exoterme.

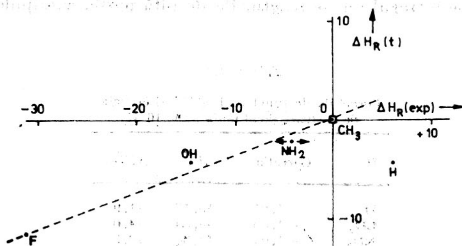



Fig. 6.31. — Entalpii de reacţie la 298,16 K. Valori teoretice *versus* valori experimentale.

*Constantele de viteză din teoria stării de tranziţie*

Constantele de viteză pentru reacţiile cu migrare de hidrogen pot fi calculate la diferite temperaturi pe baza ecuaţiei (6.74). Reprezentările tip Arrhenius corespunzătoare sînt redate în figura 6.32. În fiecare caz se obţine o linie curbă arătînd o comportare non-Arrhenius, mai pronunţată în reacţiile cu F şi OH şi mai puţin pronunţată în reacţia cu $CH_3$. Shaw

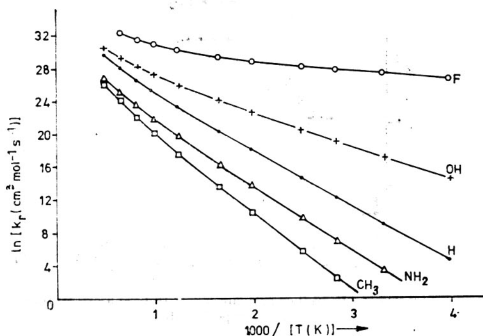



Fig. 6.32. — Reprezentări de tip Arrhenius.

[73] şi Dellner [74] au discutat datele asupra reacţiilor cu H şi OH şi, în ambele cazuri, au conchis că rezultatele experimentale arată clar o comportare non-Arrhenius. Pacey şi Purnell [75] sugerează că toate reprezentările tip Arrhenius pentru reacţiile cu transfer de hidrogen ale radicalilor

alchil indică probabil o puternică dependenţă de temperatură a parametrilor lor Arrhenius. Totuşi, Kerr şi Parsonage [69] au discutat reacţiile cu radicalul $CH_3$ şi conchid : „Constatarea generală a curbării reprezentării de tip Arrhenius în reacţiile cu transfer de hidrogen trebuie tratată cu multă prudenţă". Rezultatele teoretice par a confirma ipoteza lui Pacey şi Purnell, justificînd în acelaşi timp atitudinea mai prudentă a lui Kerr şi Parsonage. De fapt, comportarea non-Arrhenius este teoretic justificată pentru orice reacţie cu transfer de hidrogen, dar acest efect este uneori mic, mai ales în cazul radicalului metil.

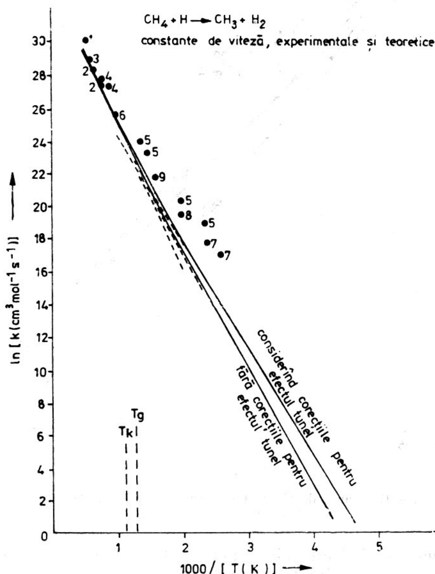



Fig. 6.33. — Constante de viteză teoretice şi experimentale pentru reacţia $CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$.

Pentru reacţiile cu H şi OH, volumul mare de date cinetice la diferite temperaturi permite o comparaţie detaliată între rezultatele teoretice şi experimentale. Figurile 6.33 şi 6.34 arată reprezentările Arrhenius pentru aceste reacţii cu şi fără corecţiile pentru efectul tunel. Rezultatele experimentale ale diverşilor autori sînt indicate prin puncte. Temperaturile critice ale lui Christov ($T_c$) şi Goldanski ($T_g$) sînt de asemenea notate în grafice.

Se observă că reprezentările teoretice sînt foarte apropiate de punctele experimentale la temperaturi apropiate sau peste temperatura caracteristică Christov, dar la temperaturi mai joase, rezultatele *ab initio* sînt

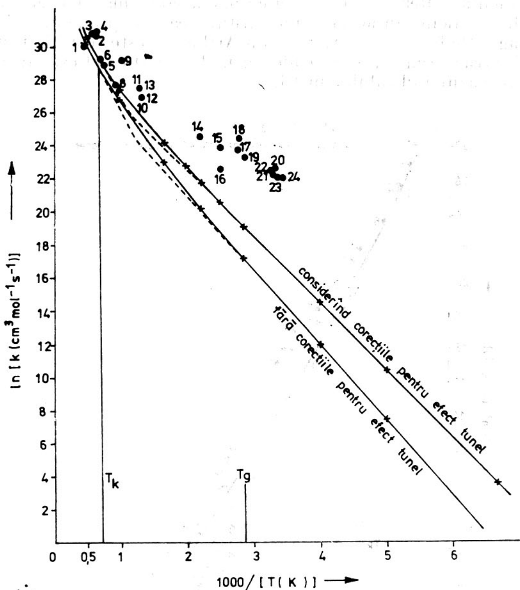



Fig. 6.34. — Constante de viteză teoretice și experimentale pentru reacția $CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$.

semnificativ mai mici decît cele experimentale. Acest fapt se datorește parțial importanței efectului tunel la temperaturi joase, efect neluat în considerare prea bine în metoda lui Wigner. Acesta nu este un rezultat neașteptat deoarece este bine cunoscut că, la temperaturi mai joase de $T_c/2$, e necesară o tratare cuantică completă pentru a garanta acuratețea rezultatelor. Totuși, la temperaturi ridicate, teoria stării de tranziție pare a da o precizie de ordinul erorilor experimentale. Este de asemenea interesant de comparat valorile teoretice și experimentale ale factorului preexponențial $A$ pentru diferitele reacții studiate. Din tabelul 6.42 se observă că cele două serii de valori sînt bine corelate, deși experimentul dă în general valori mai mici decît teoria.

Aceasta se datorește probabil faptului că temperaturile considerate în acest caz sînt mult mai mici decît $T_c$. În cele din urmă, este de remarcat că rezultatele *ab initio* sugerează că aspectul curbat al reprezentărilor experimentale de tip Arrhenius pentru reacțiile cu transfer de hidrogen provine din efectul tunel. Numai o tratare riguroasă cuanto-mecanică ar putea conferi o bază teoretică acestei ipoteze.

*Tabelul 6.42*

Factorii preexponențiali de tip Arrhenius ($l\ mol^{-1}\ s^{-1}$)

| | H | $CH_3$ | $NH_2$ | OH | F |
|---|---|---|---|---|---|
| $T$ K | 667 | 500 | 500 | 300 | 298 |
| $\Delta S_p$(Gibbs) | −21,16 | −26,19 | −26,11 | −22,67 | −20,94 |
| log $A_c$ | 11,12 | 9,78 | 9,79 | 10,10 | 10,47 |
| log $A_c(t)$ | 11,02 | 9,81 | 9,91 | 10,43 | 10,75 |
| log $A_c$ (exp) | 9,85 | 8,60 | 8,70 | 9,15 | 11,82 |
| Bibliografie | [73] | [69] | [70] | [76] | [72] |

*Proprietăți electronice*

Cîteva proprietăți electronice ale reactanților, structurilor de tranziție și produșilor pentru cele cinci reacții studiate, au fost calculate utilizînd baza de orbitale naturale furnizată de metoda CI. Vom reda pe scurt rezultatele obținute.

Hărțile de densitate de spin în starea de tranziție sînt prezentate în fig. 6.35. Ele arată că cei cinci complecși de tranziție sînt similari din punct de vedere electronic. De exemplu, densitatea de spin este întotdeauna negativă în regiunea din jurul atomului de hidrogen care migrează. Detalii asupra reorganizării electronice în starea de tranziție pot fi obținute reprezentînd densitățile $\alpha$ și $\beta$ de-a lungul coordonatei de reacție. După cum reiese din figura 6.36 ambele densități cresc în partea expusă atacului radicalului, odată cu creșterea sarcinii nucleare a atomului (H, C, N, O, F); simultan densitatea de spin $\beta$ scade în jurul atomului de hidrogen care migrează. Se observă de asemenea că noua loje de legătură este parțial completată cu electroni în starea de tranziție, pe seama lojei legăturii care se rupe. Mai mult, modificările electronice care apar în starea de tranziție sînt descrise destul de bine de derivatele diferitelor densități electronice reprezentate în figura 6.37 pentru reacția în care hidrogenul este radicalul care atacă. Se observă de asemenea că densitatea $\beta$ crește în jurul viitorului atom $H_\beta$ înspre partea în care are loc atacul hidrogenului. Densitatea $\alpha$ se comportă aproximativ opus, dar distribuția de spin $\alpha$ este mai complicată, reflectînd existența unui „salt" al electronului din loja CH în loja HX.

Informațiile furnizate de hărțile de densitate de spin pot fi rezumate după cum urmează. La starea de tranziție a unei reacții cu transfer de

hidrogen, atomul care migrează, în prezența unui radical cu densitate de spin α ia un electron β dintr-o legătură CH și trece pe radical. Complexul activat este caracterizat de faptul că atomul de hidrogen care migrează a început deja să pună în comun electronul său cu radicalul. În

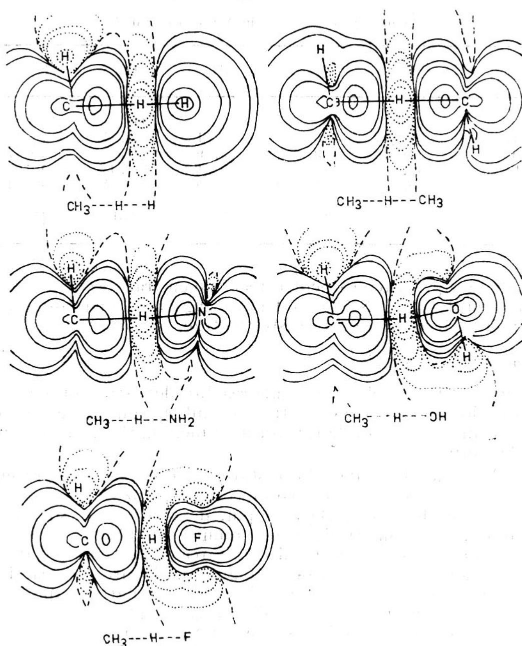



Fig. 6.35. — Diagrame de densități de spin pentru structurile de tranziție.

timpul acestui proces are loc o separare de sarcini dependentă de natura radicalului, după cum reiese din rezultatele analizei de populație Mulliken, prezentate în tabelul 6.43. În tabel sînt listate numai sarcinile nete și populațiile totale de spin ale celor trei fragmente $CH_3$, H și R.

Alt mod de a considera distribuția de sarcină este acela de a analiza momentele de dipol μ prezentate în ultima coloană a tabelului 6.43. Semnul minus arată că μ este orientat de la X la C. În seria radicalilor izoelectronici momentul de dipol, deci separarea de sarcini, crește regulat odată

cu creşterea electronegativităţii lui X. Pe de altă parte, este de remarcat că, pentru cele cinci reacţii studiate, momentele de dipol în starea de tranziţie se corelează bine cu energiile de activare corespunzătoare.

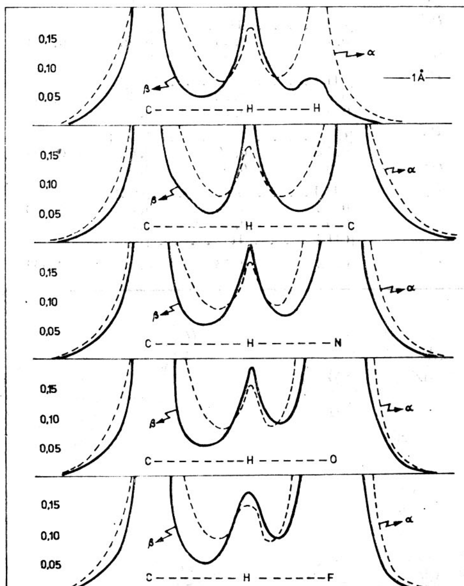



Fig. 6.36. — Densităţile electronice α şi β în lungul axei de reacţie.

Orbitalele localizate permit o altă descriere a distribuţiei de electroni în starea de tranziţie. Centroizii de sarcină şi momentul de ordinul al doilea al orbitalelor moleculare UHF, localizate în concordanţă cu criteriul lui Boys sînt prezentate în figurile 6.38 şi respectiv, 6.39. În figura 6.38 centroizii orbitalelor α sînt reprezentaţi prin cercuri mici iar centroizii orbitalelor β prin cruciuliţe mici. În figura 6.39 fiecare moment de ordinul doi este reprezentat printr-o elipsă proporţională cu „mărimea" orbitalului localizat corespunzător. Valoarea momentului de ordinul doi este trecută în interiorul elipsei. Orbitalele β (elipsele trasate cu linie punctată) sînt incluse numai dacă diferă în mod semnificativ de cele α.

*Tabelul 6.43*

**Sarcini nete și populații totale de spin pentru $CH_3$, H și R, momentul de dipol (unități Debye)**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $Q^{\neq}$ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | $\mu^{\neq}$ |
| $P_T^{s\neq}$ | $[CH_3]$ . . . . | H . . . . | [H] | |
| | 0,7α | 0,2β | 0,5α | −0,729 |
| $Q^{\neq}$ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | |
| $P_T^{s\neq}$ | $[CH_3]$ . . . . | H . . . . | $[CH_3]$ | |
| | 0,6α | 0,2β | 0,6α | 0,000 |
| $Q^{\neq}$ | 0,0 | +0,1 | −0,1 | |
| $P_T^{s\neq}$ | $[CH_3]$ . . . . | H . . . | $[NH_2]$ | |
| | 0,5α | 0,1β | 0,6α | −0,055 |
| $Q^{\neq}$ | 0,0 | +0,3 | −0,3 | |
| $P_T^{s\neq}$ | $[CH_3]$ . . . . | H . . . . | [OH] | |
| | 0,6α | 0,1β | 0,5α | −1,508 |
| $Q^{\neq}$ | 0,0 | +0,3 | −0,3 | |
| | $[CH_3]$ . . . . | H . . . . | [F] | |
| $P_T^{s\neq}$ | 0,6α | 0,1β | 0,5α | −2,596 |

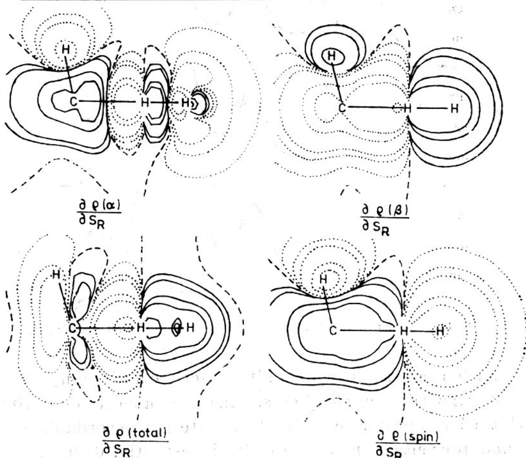



**Fig. 6.37. — Derivatele densității electronice în starea de tranziție pentru reacția $CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$.**

Aceste rezultate confirmă observațiile precedente privind structura electronică a complecșilor de tranziție, și anume:

(a) Cei cinci complecși sînt foarte asemănători din punct de vedere electronic.

(b) Atomul de hidrogen asociat cu un electron β se deplasează între două „regiuni α".

(c) Centroidul acestui electron β, care este exact localizat pe atomul de hidrogen în complexul simetric $CH_3-H-CH_3$ este deplasat înspre

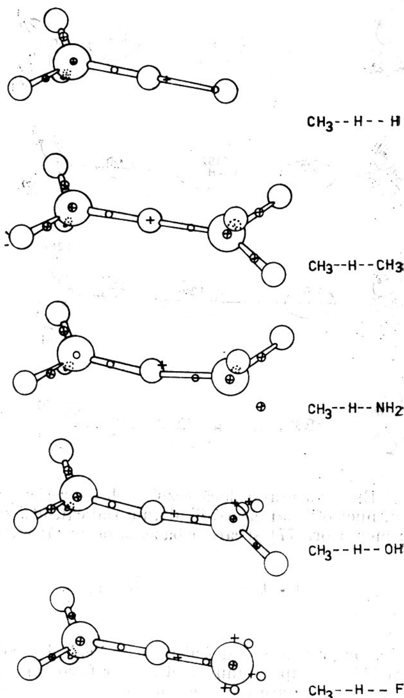



**Fig. 6.38. — Centroizii de sarcină ai orbitalelor localizate UHF pentru stările de tranziție.**

radicalul care atacă pe măsură ce crește electronegativitatea lui X. Pe lîngă aceasta, este interesant de remarcat că mărimea orbitalelor implicate în procesul de transfer este apreciabil crescută față de aceea a orbitalelor corespunzătoare în moleculele stabile.

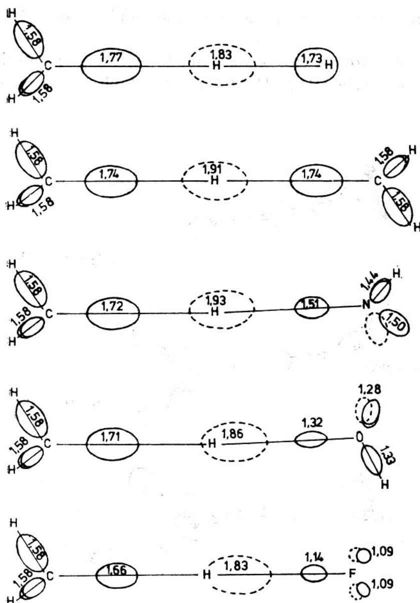
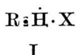
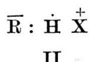
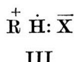



Fig. 6.39. — Momentele de ordinul doi și dimensiunea orbitalelor localizate UHF în stările de tranziție.

Este discutabil dacă rezultatele teoretice justifică definiția caracterului nucleofil sau electrofil al unui radical, utilizată în mod curent de experimentatori [77] şi care se bazează pe următoarele formule de rezonanță.



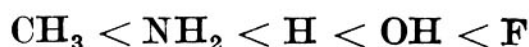




Conform acestei definiții un radical electrofil (X) ar favoriza structura III în timp ce unul nucleofil ar favoriza structura II.
Diferitele rezultate teoretice privind structura electronică a complecșilor $CH_3—H—R$ conduc la o reprezentare redată prin formulele:

Astfel, pentru radicalii considerați de obicei ca electrofili, ca OH și F, este favorizată o structură de tipul III. În mod similar, în concordanță

cu sarcinile nete, $NH_2$ este mai puțin electrofil decît OH și F. Pe de altă parte, nu putem distinge prin polarități atomul H și radicalul $CH_3$, deoarece sarcinile nete sînt zero în amîndoi complecșii corespunzători. Totuși, dacă se presupune că momentul de dipol al complexului activat reflectă adecvat polaritatea relativă a radicalului care atacă, se poate anticipa următoarea ordine de creștere a caracterului electrofil:



$$CH_3 < NH_2 < H < OH < F$$

care corespunde și ordinei de creștere a afinității pentru electron, după cum se arată în concluzii.

*Concluzii*

Rezultatele obținute în tratarea teoretică a reacțiilor cu transfer de hidrogen atomic conduc la cîteva concluzii interesante privind atît metodologia utilizată, cît și reacțiile însele.

(a) *Metodologia.* S-a arătat că procedeul UHF este suficient de exact pentru a determina geometriile optimizate și pentru a efectua analiza vibrațională. Totuși, interacția configurațională este necesară pentru calculul proprietăților energetice ale speciilor izolate și ale complexului activat. Astfel, se obțin energii de activare acceptabile dar căldurile de reacție rămîn foarte aproximative. Putem anticipa că utilizarea unui set de bază mai mare, incluzînd funcțiile de polarizare în etapa inițială SCF sau, similar, includerea unui număr mai mare de configurații în etapa CI ulterioară, ar putea îmbunătăți considerabil acuratețea căldurilor de reacție și probabil și descrierea stării de tranziție.

Pentru a rezolva problema alegerii configurațiilor într-o metodă trunchiată CI, tehnica iterativă perturbațională (CIPSI) în cadrul unei scheme iterative de orbitale naturale (INO) cuplată cu determinarea prin extrapolare a energiilor corespunzătoare în metoda CI completă, apare ca o tehnică foarte eficientă.

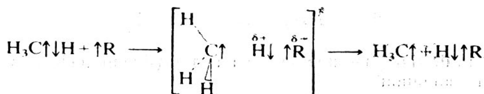
Este de subliniat însă că, deși este foarte important să putem reproduce datele experimentale privind călduri de reacție, energii de activare sau constante de viteză, nu acesta este scopul principal al tratărilor teoretice ale reactivității chimice. De fapt, vrem mai de grabă să explicăm datele experimentale furnizînd informații noi asupra unor proprietăți nemăsurabile, cum sînt cele care caracterizează starea de tranziție. De aceea în acest domeniu teoria acționează în principal ca un complement al experimentului.

(b) *Reacții cu transfer de hidrogen atomic.* În pofida imperfecțiunilor ei, această lucrare furnizează informații utile asupra reacțiilor cu transfer de hidrogen și, în special, asupra stărilor lor de tranziție.

Deși exotermicitatea celor cinci reacții este foarte diferită, structurile de tranziție sînt foarte asemănătoare din toate punctele de vedere. Numai proprietățile legăturilor direct implicate în transfer variază apreciabil de la o reacție la alta. Astfel, se poate clarifica noțiunea de similitudine a reactanților, în legătură cu postulatul lui Hammond. În plus, toate reacțiile studiate au stări de tranziție compacte din punct de vedere geometric, chiar dacă factorul teoretic $A$ e relativ mare. Este de remarcat că

factorul preexponențial $A$ crește odată cu exotermicitatea reacției. De aceea, starea de tranziție cea mai asemănătoare cu reactanții este de asemenea starea cea mai puțin compactă.

Analiza proprietăților electronice ale complexului activat ne permite să propunem următorul mecanism pentru reacțiile cu transfer de atom de hidrogen de la metan:



Forța care determină transferul acestui atom este afinitatea pentru electron a radicalului care atacă molecula, și care determină apariția unei zone de energie potențială scăzută pentru electronii care formează loja de legătură. Afinitatea pentru electron a unui radical (și electronegativitatea corespunzătoare) reprezintă o bună măsură a caracterului lui electrofil, corelat cu separarea de sarcini în starea de tranziție exprimată prin momentul de dipol corespunzător). Astfel, energia de activare a unei reacții

*Tabelul 6.44*

**Parametrii de reacție și proprietățile radicalului atacant**

| R | $CH_3$ | $NH_2$ | H | OH | F |
|---|---|---|---|---|---|
| EA (kcal $mol^{-1}$) | 1,8 | 17,1 | 17,4 | 42,1 | 78,4 |
| IP (kcal $mol^{-1}$) | 227,4 | 258,3 | 313,6 | 298,4 | 401,7 |
| $x$*) | 1,91 | 2,29 | 2,75 | 2,83 | 4,00 |
| $\mu^{\neq}$(D) | 0,000 | −0,055 | − 0,729 | − 1,508 | − 2,596 |
| $\Delta H_t^0$(kcal $mol^{-1}$) | 0,00 | −2,28 | − 4,10 | − 4,25 | −11,52 |
| $\Delta H_{exp}^0$(kcal $mol^{-1}$) | 0,00 | −4,26 | 0,62 | −14,52 | −31,28 |
| $\Delta U_t^{\neq}$ (kcal $mol^{-1}$) | 19,35 | 16,45 | −14,28 | 9,13 | 3,13 |
| $\Delta U_{exp}^{\neq}$(kcal $mol^{-1}$) | 14,0 | 10,3 | 11,9 | 3,77 | 1,15 |

*) Calculată conform definiției electronegativității dată de Mulliken, pentru a avea $x_F = 4{,}00$.

cu transfer de atom de hidrogen va scădea odată cu creșterea afinității pentru electron a radicalului. Similar, momentul de dipol al structurii de tranziție va crește paralel cu exotermicitatea reacției. Rezultatele conținute în tabelul 6.44 confirmă această explicație.

Analiza critică a determinării afinităților pentru electron (EA) și potențialelor de ionizare (IP) ale radicalilor, precum și referințele corespunzătoare pot fi găsite în altă lucrare [32].

Paralelismul între afinitățile pentru electron și energiile de activare, momentele de dipol în starea de tranziție sau entalpiile de reacție este evident atît din punct de vedere teoretic, cît și experimental. Acest

fapt explică nu numai relațiile găsite de Evans și Polanyi pentru serii mici de reacții, dar sugerează și alte corelații posibile ca de exemplu între $\Delta U^{\neq}$ și $\Delta H^0$ sau $\mu^{\neq}$.

Pentru a analiza în detaliu aceste relații s-a aplicat metoda celor mai mici pătrate unei relații de forma:

$$\Delta U^{\neq}(T) = a_0 + a_1 P_1, \tag{6.107}$$

unde $P_1$ poate fi EA, IP, $x$, $\mu^{\neq}$ și $\Delta H^0$ (teoretic și/sau experimental). Testarea relației Evans-Polanyi este ilustrată în figura 6.40 pentru rezultatele teoretice la diferite temperaturi și pentru datele experimentale la 298 K.

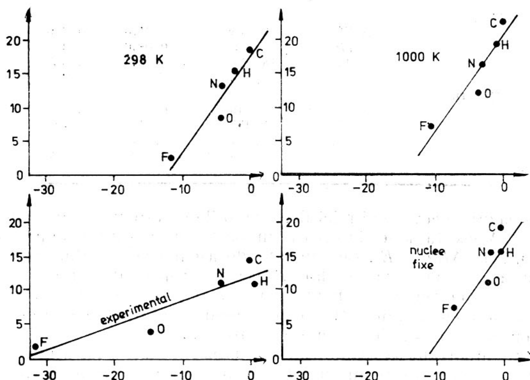



Fig. 6.40. — Reprezentări Evans-Polanyi: $\Delta U^{\neq}$ *vs* $\Delta H^0$.

*Tabelul 6.45*

**Coeficienții de regresie Evans-Polanyi**

| | $a_0$ | $a_1$ | $r$ |
|---|---|---|---|
| Nuclee fixate | 16,986 | 1,498 | 0,883 |
| 289 K | 17,638 | 1,398 | 0,950 |
| 1000 K | 20,956 | 1,449 | 0,950 |
| Exp. (298 K) | 12,049 | 0,373 | 0,929 |

Rezultatele regresiilor și coeficienților de corelație $r$ sînt prezentate în tabelul 6.45. Reamintim că $r^2$ măsoară fracțiunea din variația totală în $\Delta U^{\neq}$, explicată de parametrul ales (aici $\Delta H^0$). Se poate observa că valoa-

rea cea mai mică a lui $r$ se obţine pentru cazul nucleilor ficşi sugerînd că relaţia Evans-Polanyi este parţial determinată de mişcările nucleare.

Corelaţia între energiile de activare şi cîteva alte proprietăţi este redată în tabelul 6.46. Este interesant de observat că valorile coeficienţilor de corelaţie pentru regresiile efectuate asupra datelor experimentale sînt

*Tabelul 6.46*

Corelaţia între energiile de activare şi un parametru independent $P$ (298 K)

| $E_a$ | $P$ | $a_0$ | $a_1$ | $r$ |
|---|---|---|---|---|
| Teoretic | | | | |
| | $\Delta H^0$(t) | 17,638 | 1,398 | 0,950 |
| | $IP$ | 38,344 | −0,090 | 0,935 |
| | $AE$ | 18,003 | −0,209 | 0,987 |
| | $x$ | 32,938 | −7,798 | 0,967 |
| Experimental | | | | |
| | $\Delta H^0$(exp) | 12,049 | 0,383 | 0,949 |
| | $IP$ | 28,957 | −0,069 | 0,845 |
| | $AE$ | 13,734 | −0,176 | 0,958 |
| | $x$ | 24,860 | −6,036 | 0,865 |

în toate cazurile ceva mai mici decît valorile corespunzătoare pentru cele teoretice. Acest fapt se datorează în parte incertitudinii experimentale în evaluarea $\Delta H^0$ şi $E_a$. Se constată de asemenea că afinitatea pentru electron dă cea mai bună corelaţie. Această proprietate a radicalului atacant, care îi determină polaritatea, pare a fi principalul factor responsabil atît pentru energia de activare cît şi pentru entalpia de reacţie în cazul reacţiilor cu transfer de atom de hidrogen.

Este important să reamintim că analiza statistică efectuată în această lucrare se bazează pe un număr limitat de date şi de aceea nu poate fi considerată concludentă. Totuşi coeficienţii de corelaţie obţinuţi pentru afinităţile pentru electron dau oarecare substanţă explicării reacţiilor cu transfer de hidrogen pe baza acestor mărimi, aşa cum a reieşit din discuţia anterioară.

În final, această lucrare demonstrează posibilitatea teoriei stării de tranziţie de a furniza valori corecte pentru constantele de viteză, cel puţin la temperaturi la care efectul tunel joacă un rol neglijabil.

#### 6.4.3.2. Reacţii care implică supermolecule mari

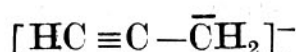
În încheiere, vom descrie pe scurt abordarea teoretică a mecanismului unor reacţii tipice din chimia organică, reacţii care implică supermolecule mari. În fiecare din aceste reacţii, denumite moleculare, numărul de perechi de electroni se conservă, astfel încît energia de corelaţie a suprasistemului rămîne aproximativ constantă în cursul procesului. Astfel, calculul poate fi efectuat la nivelul aproximaţiei SCF, fără a fi nevoie de aplicarea sistematică a interacţiei configuraţionale. În plus, se poate calcula numai

acea porțiune din hipersuprafața de energie potențială necesară pentru a determina calea de reacție corespunzătoare transformării respective.

Originalitatea acestei lucrări constă în analiza detaliată a proprietăților energetice, geometrice și electronice ale supermoleculei de-a lungul căii de reacție. În particular, evoluția centroidului distribuției de sarcină a orbitalelor moleculare localizate (LMO) permite punerea în evidență a reorganizării perechilor de electroni în cursul reacției și permite astfel determinarea mecanismului. Detalii asupra acestei probleme pot fi găsite în altă lucrare [78]. În cele ce urmează ne vom limita numai la discuția mecanismelor de reacție.

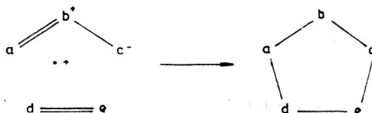
*Cicloadițiile 1,3-dipolare*

Conceptul de „dipol 1,3" a fost introdus de către Huisgen [79], la începutul anilor șaizeci. După Huisgen, un dipol-1,3 este un compus izoelectronic cu anionul propargil :




sau cu anionul

care posedă 22 și respectiv 24 electroni, dintre care patru sînt electroni $\pi$ delocalizați pe trei centre adiacente. Fiecare dipol-1,3 poate reacționa cu un compus nesaturat, denumit dipolarofil, pentru a da un heterociclu de cinci atomi. Aceste cicloadiții care implică 3+2 centre sînt descrise de simbolul $3 + 2 \rightarrow 5$ sau, mai explicit prin ecuația generală :




în care a,b,c sînt cel mai frecvent un grup $CH_2$ sau NH sau un atom de oxigen. Dipolii de tipul anionului de propargil care au un „sistem $\pi$ ortogonal" sînt liniari, ceilalți au structură unghiulară.

Să rezumăm cele mai importante rezultate experimentale privind cicloadițiile 1,3-dipolare și concluziile pe care le sugerează. Stereospecificitatea reacțiilor 1,3-dipolare cu alchenele l-au condus pe Huisgen să propună un mecanism concertat pentru aceste adiții. Cele două legături noi se formează simultan, într-un mod sincron sau asincron. Aceasta înseamnă că populația uneia dintre legături va crește mai mult decît cealaltă odată cu scăderea coordonatei de reacție. De asemenea, nu apare nici un intermediar pe parcursul reacției. Cicloadițiile 1,3-dipolare sînt reacții concertate atît din punct de vedere geometric, cît și energetic. Urmează că un mecanism în două etape care ar implica un intermediar biradical, pare a fi foarte improbabil. În plus, influența foarte redusă a polarității solven-

tului asupra vitezei de reacţie pune în discuţie existenţa unui intermediar amfiionic.

Din punct de vedere cinetic, cicloadiţiile 1,3-dipolare sînt reacţii de ordinul doi, caracterizate prin energii de activare mici, între 8 şi 18 kcal $mol^{-1}$, şi entropii de activare mari negative, între $-20$ şi $-40$ Gibbs. Acest ultim rezultat este şi el în concordanţă cu un mecanism concertat, care implică un complex activat cu un înalt grad de organizare. În plus, este de remarcat faptul că energiile de activare ale reacţiilor ozonului cu olefinele sînt aproape 0 kcal $mol^{-1}$. După Huisgen, moleculele reactante se apropie una de cealaltă în două plane paralele şi, în cazul dipolilor liniari, orbitalii $\pi$ ai reactanţilor vor interacţiona înainte de deformarea dipolului. În terminologia Woodward-Hoffman dipolul şi dipolarofilul se apropie unul de celălalt într-un mod suprafacial-suprafacial şi reacţia este clasificată ca o cicloadiţie $(\pi_s^4 + \pi_s^2)$, cu simetrie permisă în starea fundamentală.

Cicloadiţiile 1,3-dipolare între molecule asimetrice pot fi regioselective, regiospecifice sau neregiospecifice, după cum se arată în figura 6.41.

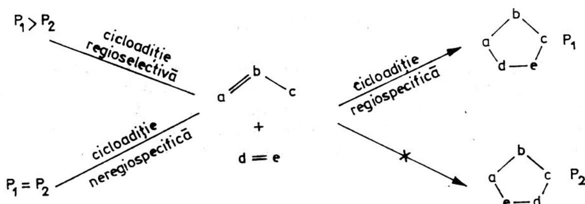



Fig. 6.41. — Regioselectivitatea şi regiospecificitatea reacţiei de cicloadiţie 1,3-dipolară.

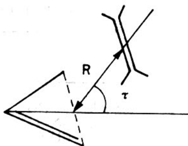
Aceste rezultate experimentale sugerează posibilitatea de a explora numai zona din hipersuprafaţa de energie potenţială care corespunde mecanismului concertat. Rezumăm mai jos principalele rezultate obţinute în studiul teoretic a 41 de reacţii, la nivelul aproximaţiei SCF, utilizînd un set de bază STO-3G, cu ajutorul programului Gauss-70. Acest set de bază s-a dovedit destul de exact pentru a fi utilizat în studiul reacţiilor între molecule neutre în starea fundamentală, presupunînd un mecanism concertat.

(a) *Rezultate geometrice.* A priori, în cicloadiţiile 1,3-dipolare, reactanţii se pot apropia unul de altul fie în două plane, paralele sau nu (apropiere de tip P), sau în acelaşi plan (apropiere de tip C). Unghiul $\tau$, definit în figura 6.42 permite discernarea cantitativă a acestor două situaţii. De exemplu, $\tau = 0$ pentru apropierea coplanară şi $\tau = 90°$ pentru cea paralelă.

S-a găsit că apropierea coplanară este favorizată în mod sistematic în cazul dipolilor liniari, în timp ce cea „paralelă" în cazul dipolilor cu

structură unghiulară. Acest rezultat poate fi explicat după cum urmează. Structura plană a supermoleculei corespunzătoare dipolului liniar permite delocalizarea electronilor $\pi$, conducînd la stabilizarea stării de tranziție

Fig. 6.42. — Definiția lui $\tau$ (unghiul „anvelopă").




Pe de altă parte, apropierea coplanară prezintă un mare dezavantaj în cazul dipolilor unghiulari, ca nitrona și carbonililida, deoarece necesită rotirea grupelor $CH_2$ și în consecință, desfacerea legăturilor $\pi$ pentru a realiza starea de tranziție. În plus, asincronismul mecanismului concertat este întotdeauna relativ mic.

În general, geometria stării de tranziție este apropiată de aceea a reactanților. Aceasta ar putea fi un artefact al metodologiei alese, care supraestimează căldura de reacție. Astfel conform postulatului lui Hammond, asemănarea complexului activat cu reactanții este de asemenea supraestimată.

În cele din urmă, parametrul intermolecular $R$ în starea de tranziție este cuprins între 1,85 Å și 2,35 Å, în funcție de reacția considerată. Pentru diferite perechi de atomi (ad și ce) ele corespund următoarelor valori medii ($\bar{d}$) și deviații standard ($S$):

$$\text{C—C} \quad \bar{d} = 2{,}28 \text{ Å}; \qquad S = 0{,}07 \text{ Å}$$

$$\text{C—N} \quad \bar{d} = 2{,}16 \text{ Å}; \qquad S = 0{,}08 \text{ Å}$$

$$\text{C—O} \quad \bar{d} = 2{,}19 \text{ Å}; \qquad S = 0{,}06 \text{ Å}$$

$$\text{N—N} \quad \bar{d} = 2{,}05 \text{ Å}; \qquad S = 0{,}09 \text{ Å}$$

$$\text{N—O} \quad \bar{d} = 2{,}07 \text{ Å}; \qquad S = 0{,}05 \text{ Å}$$

(b) *Rezultate electronice.* Reorganizarea electronică ce are loc în timpul reacției poate fi descrisă de sarcinile nete ale atomilor și de centroizii de sarcină ai orbitalelor moleculare localizate. Transferul de sarcină de la o moleculă la alta este evaluat prin relația:

$$t = -\sum_{A} q_{A} \tag{6.108}$$

unde $q_A$ reprezintă sarcina netă a atomului $A$ și sumarea se extinde peste toți atomii dipolarofilului. Astfel $t$ este pozitiv cînd transferul de sarcină are loc dinspre dipol spre dipolarofil.

Valoarea lui $t$ este întotdeauna mică. Ea nu depășește 0,2 $e^-$ la starea de tranziție și este cel mai adesea pozitivă. În plus, este corelată cu

natura substituenţilor din dipol şi dipolarofil, după cum reiese din tabelul 6.47.

*Tabelul 6.47*

Influenţa substituenţilor asupra lui $t^{\neq}$

| Reacţia | $t^{\neq}$ ($e^-$) |
|---|---|
| $C_2H_4+CH_2N_2$ | 0,060 |
| $C_2H_4+CNCHN_2$ | 0,035 |
| $C_2H_4+CH_3CHN_2$ | 0,067 |
| $CNCH=CH_2+CH_2N_2$ | 0,098 |
| $CH_3CH=CH_2+CH_2N_2$ | 0,055 |

Evoluţia centroidului distribuţiei de sarcină în vecinătatea stării de tranziţie oferă o descriere adecvată a rearanjării electronilor în cursul reacţiei chimice.

Ca un prim exemplu vom considera cicloadiţia diazometanului la etilenă. După cum reiese din figura 6.43, la starea de tranziţie

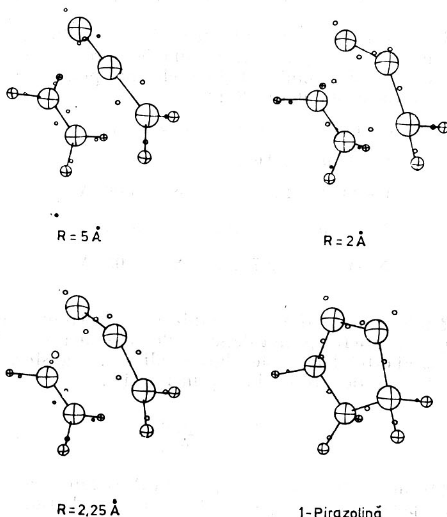



Fig. 6.43. — Evoluţia centroizilor de sarcină în lungul căii de reacţie la cicloadiţia diazometanului la etilenă. Reprodusă cu acordul Societăţii Ştiinţifice din Bruxelles.

($R = 2{,}25$ Å) noile legături nu sînt încă formate, chiar dacă se observă o oarecare deplasare a centroizilor. Imediat după starea de tranziție ($R = 2{,}00$ Å) se observă o totală reorganizare a centroizilor care prefigurează distribuția de sarcină în produsul ciclic de reacție (1-pirazolina). Se observă că electronii noii legături CC provin din dipol, iar cei din noua legătură CN din dipolarofil. În final, perechea neparticipantă de pe primul atom de azot central din diazometan provine din migrarea unei perechi

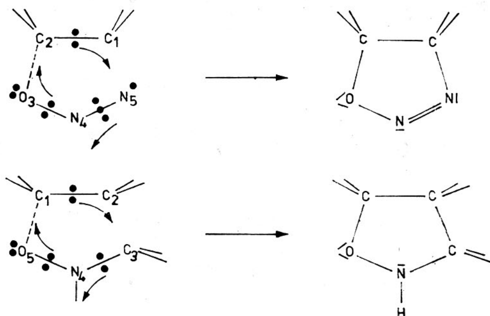
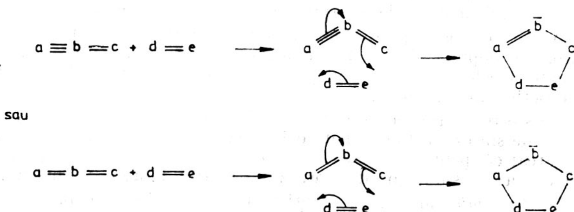



Fig. 6.44. — Evoluția centroizilor de sarcină în două cicloadiții 1,3-dipolare tipice.

de electroni dintr-o triplă legătură NN a dipolului. Această cicloadiție decurge printr-o mișcare ciclică a celor șase electroni $\pi$ ai celor două molecule, care are loc imediat după starea de tranziție. De fapt, acest rezultat este general, oricare ar fi natura dipolului și este ilustrat de cele două exemple din figura 6.44 [80].

Mecanismul electronic al cicloadițiilor 1,3-dipolare este la ora actuală bine stabilit. El poate fi descris în mod simbolic prin :




Direcția de migrare a legăturii pentru cîteva reacții tipice este redată în fig. 6.45. Se indică de asemenea prima legătură formată și sarcinile nete ale atomilor terminali ai moleculei. Aceste rezultate sugerează că direcția

de migrare a legăturii $\pi$ este determinată de sarcinile atomilor terminali ai reactanţilor. Într-adevăr formarea noilor legături începe întotdeauna de la capătul cel mai negativ al moleculei.

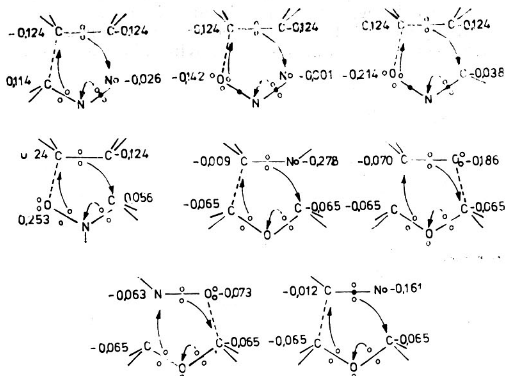



Fig. 6.45. — Deplasarea centroizilor de sarcină într-o serie de cicloadiţii 1,3-dipolare reprezentative.

Aceste rezultate permit deducerea unor reguli simple care determină regiospecificitatea cicloadiţiilor 1,3-dipolare ; ca urmare se poate da şi o definiţie generală a conceptului de adiţie normală.

(a) Capătul cel mai negativ al unui dipol (dipolarofil) acţionează ca un „donor" de legătură $\sigma$; celălalt capăt al moleculei se comportă ca un „acceptor" al legăturii $\sigma$.

(b) În general dipolul şi dipolarofilul vor reacţiona plasîndu-şi centrele complementare faţă în faţă. Prin definiţie, această situaţie corespunde unei adiţii normale ca avînd cea mai mică energie de activare.

Astfel se poate presupune că regioselectivitatea unei cicloadiţii 1,3-dipolare depinde de valorile relative ale sarcinilor nete ale atomilor terminali ai celor două molecule, ceea ce explică rezultatele experimentale descrise în fig. 6.41.

Aceste rezultate teoretice pot fi utilizate pentru a propune variante originale de sinteză a diferiţi heterocicli, ca de pildă cei din fig. 6,46. Este de remarcat că, pentru dipolarofili, se pot folosi sarcinile nete $\pi$, ale căror valori calitative sînt uşor de prevăzut datorită teoriei rezonanţei.

(c) *Rezultate energetice.* Proprietăţile energetice calculate la nivel STO-36 sînt foarte puţin precise. De aceea numai valorile lor relative într-o serie omogenă de reacţii poate fi considerată ca semnificativă. În particular, aşa cum s-a arătat mai sus, căldurile de reacţie sînt mult supraestimate. Pe de altă parte, barierele de activare teoretice se corelează

foarte bine cu energiile de activare experimentale (vezi fig. 6.47). Este de remarcat de asemenea că bariera de activare pentru adiţia normală este în general mai joasă decît bariera pentru reacţia inversă.

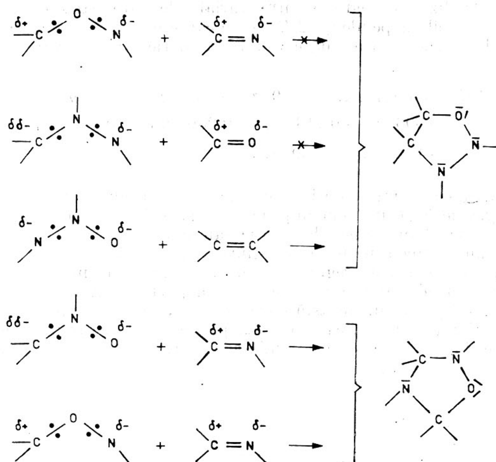


Fig. 6.46. — Propuneri de sinteză a unor heterocicli.

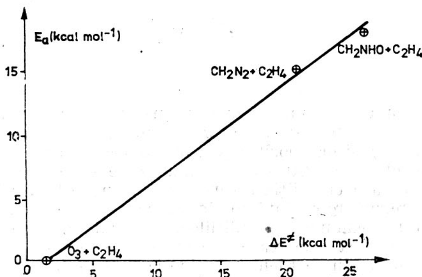



Fig. 6.47. — Energii de activare în funcţie de bariere de activare.

Recent, s-a făcut o analiză statistică a rezultatelor teoretice obţinute asupra cicloadiţiilor 1,3-dipolare cu scopul de a determina parametrii

esențiali pentru energiile de activare ale acestor reacții [81]. Rezumăm mai jos principalele rezultate ale acestei analize :

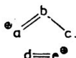
(a) Cicloadițiile 1,3-dipolare sînt caracterizate în mai mare măsură de tipul dipolului decît de natura dipolarofilului.

(b) Analiza de regresie între variabilele care caracterizează reactanții și variabila dependentă $\Delta E^{\neq}$, care caracterizează starea de tranziție, conduce la o relație care redă cel mai bine bariera de activare a reacțiilor alese :

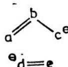
$$\Delta E^{\neq} = 0{,}027\ \Delta E - 11{,}9\ q_d - 14{,}1\ q_e + 67{,}6\ q_b - 396\ q_a + 0{,}113\ E_{ed} - 0{,}230\ E_{cb} + 0{,}180\ E_{ab} - 1{,}29\ \mu_{de} + 3{,}59\ \mu_{abc}$$

unde $\Delta E$ este căldura teoretică de reacție, $q_i$ sarcina netă a atomului $i$, $E_{ij}$ energia de legătură semiempirică a legăturii $ij$ [82] iar $\mu$ momentul de dipol teoretic al moleculei date (abc sau de).

Primul termen permite o estimare a valabilității relației Evans-Polanyi. Coeficienții de regresie asociați sarcinilor atomice arată că scăderea energiei de activare este asociată cu pozitivarea atomilor a din dipol și e din dipolarofil. Această concluzie este de fapt o variantă îmbunătățită a celei anterioare, care se baza pe importanța sarcinii negative pe centrele c și d. În funcție de sarcinile nete, cea mai favorabilă situație poate fi descrisă prin :




comparabilă cu cea propusă anterior :




Putem acum reformula regula normal/invers în modul următor : „Dacă sarcinile nete sînt astfel încît $q_e$ este mai pozitiv (sau mai puțin negativ) decît $q_d$ și $q_a$ și mai pozitiv (sau mai puțin negativ) decît $q_c$, adiția normală va conduce la legăturile noi $\sigma$, ad și ce și va avea o energie de activare mai joasă decît adiția inversă, în care noile legături $\sigma$ sînt ae și cd". Această regulă reprezintă un instrument foarte util, care permite raționalizarea regiochimiei cicloadițiilor 1,3-dipolare. Este de asemenea de remarcat faptul că valoarea coeficientului de regresie pentru $E_{de}$ explică de ce dipolarofilii acetilenici conduc la bariere de activare mai mari decît cei etilenici. Similar, coeficienții de regresie corespunzători lui $E_{bc}$ și $E_{ab}$ explică de ce dipolii de tip propargil conduc la bariere de activare mai mari decît cei de tip alil. Putem conchide că această tratare a cicloadițiilor 1,3-dipolare explică în mare măsură datele teoretice și experimentale existente și propune un mecanism general pentru a descrie atît

mişcările electronice cît şi cele nucleare care determină acest gen de reacţii. Rezultatele obţinute sînt în bună concordanţă cu multe fapte experimentale şi cu alte studii teoretice la acelaşi nivel de aproximare, [83] sau bazate pe metode mai sofisticate [84].

*Închideri de ciclu la dipoli 1,5*

Dipolii 1,3-substituiţi cu un grup nesaturat sînt adesea denumiţi dipoli-1,5. Ciclizarea lor termică duce la o mare varietate de heterocicli de cinci atomi, după cum reiese din fig. 6.48. Vom descrie acum mecanismul

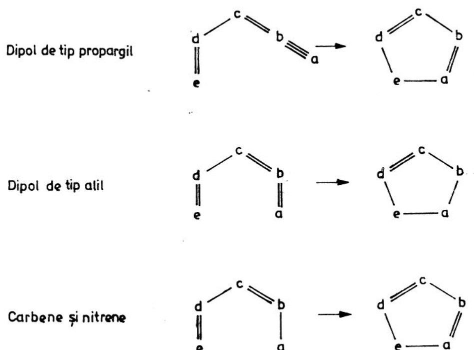



Fig. 6.48. — Ciclizări 1,5-dipolare.

unor închideri de ciclu tipice, dedus din date teoretice. Mai precis, vom considera ciclizarea termică a speciilor de tip propargil derivate de la $HN_3$, adică azidoazometin şi vinil azida în care d = e corespunde respectiv la $CH{=}NH$ şi $CH{=}CH_2$.

(a) *Izomerizarea azidotetrazolului* [85]. Parametrii unghiulari utilizaţi în procedeul de optimizare sînt definiţi în figura 6.49. Distanţa între ato-

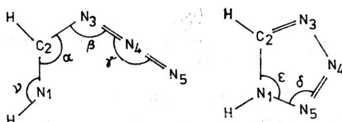


Fig. 6.49. — Parametrii unghiulari în izomerizarea azidotetrazolului. Reprodusă cu acordul Smith şi Jones, Copyright American Chemical Society 1982.

mii $N_1$ şi $N_5$ a fost aleasă drept coordonată de reacţie pentru determinarea căii de reacţie. S-a găsit că procesul de ciclizare implică trei etape, după

cum se arată în figura 6.50. Prima etapă se încheie la starea de tranziție și este caracterizată printr-o micșorare a unghiului $\gamma$, paralel cu alungirea legăturilor $N_3N_4$ și $N_4N_5$. În timpul acestei etape, unul dintre centroizii triplei legături $N_3N_4$ se deplasează pentru a forma o pereche neparticipantă

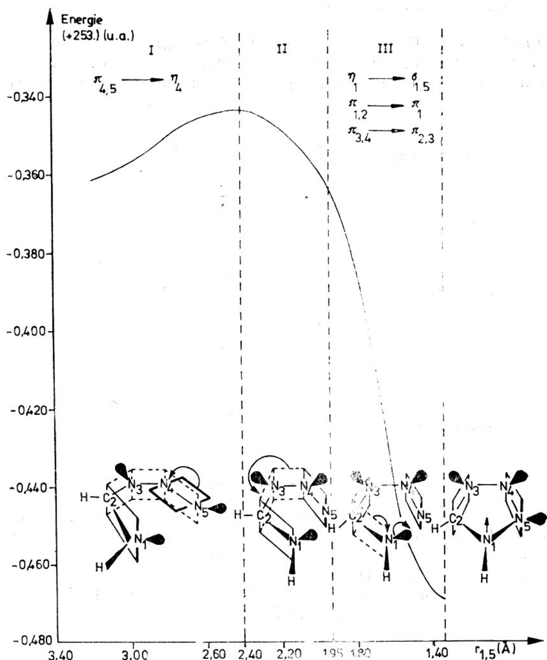



Fig. 6.50. — Calea de reacție pentru izomerizarea azidotetrazolului. Reprodusă cu acordul Societății Științifice din Bruxelles.

pe $N_4$. Creșterea concomitentă de energie este relativ mică, și poate fi considerată ca energia de activare a procesului de ciclizare.

Cea de a doua etapă corespunde unei micșorări a unghiului $\alpha$ la valoarea găsită în tetrazol. Unghiurile $\gamma$ și $\nu$ variază simultan dar singura legătură care se modifică apreciabil în cursul acestei etape este $N_4N_5$. Concomitent cu aceste modificări de geometrie, unul dintre centroizii $N_3N_4$ începe să migreze către legătura $C_2N_3$, în timp ce sistemul este stabilizat în mod apreciabil.

Modificările cele mai importante în structura supersistemului apar în etapa a treia. Toţi parametrii structurali capătă valorile corespunzătoare produsului de reacţie ; se formează legătura $\sigma$ între atomii $N_1$ şi $N_5$, pe seama perechii neparticipante a lui $N_1$, în timp ce electronii $\pi$ ai legăturii $N_3N_4$ formează în final legătura dublă între $C_2N_3$. În ultima fază, doi electroni $\pi$ ai legăturii $C_2N_1$ devin o pereche neparticipantă pe atomul $N_1$ din tetrazol.

Cheia întregului proces este prezenţa dubletului neparticipant pe $N_1$ în sistemul neciclizat. Acesta permite formarea noii legături $\sigma$ fără a necesita rotirea grupului NH în jurul legăturii duble $C_1N_1$ — proces care ar fi net dezavantajat din punct de vedere energetic. Acesta este un rezultat general care explică energia de activare relativ mică la ciclizarea dipolilor 1,5 prin aducerea unui dublet electronic pe atomul e. Această energie de activare este în principal datorată deformării fragmentului azidă, în timp ce în cazul procesului invers se datorește ruperii legăturii $N_1N_5$ şi scăderii energiei de rezonanţă în trecerea de la tetrazol la complexul activat.

Pe baza acestor rezultate se poate anticipa că factorii care cresc disponibilitatea perechii neparticipante pe atomul e vor favoriza ciclizarea. Reciproc, protonarea acestui atom va împiedica această reacţie.

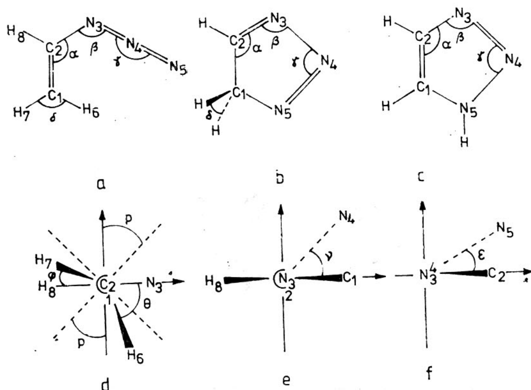



Fig. 6.51. — Parametrii unghiulari pentru ciclizarea vinilazidei. Reprodusă cu acordul Smith şi Jones, Copyright American Chemical Society 1982.

(b) *Izomerizarea vinil-azidă-vinil triazol* [86]. Este interesant de comparat izomerizarea vinilazidei la azidotetrazol în medii acide şi neutre. Parametrii unghiulari pentru optimizarea ciclizării vinil-azidei sînt redaţi în figura 6.51. Şi aici procesul de ciclizare implică trei etape, aşa cum

reiese din figura 6.52. Prima etapă poate fi denumită „zona azidei", deoarece supermolecula este asemănătoare reactantului, deşi azida face un unghi la $N_4$. Cea de a doua este „zona de tranziţie" în care grupul $CH_2$ începe să se rotească. În etapa a treia, care poate fi denumită „zona triazolului", sistemul este asemănător produsului de reacţie (vinil-triazolul).

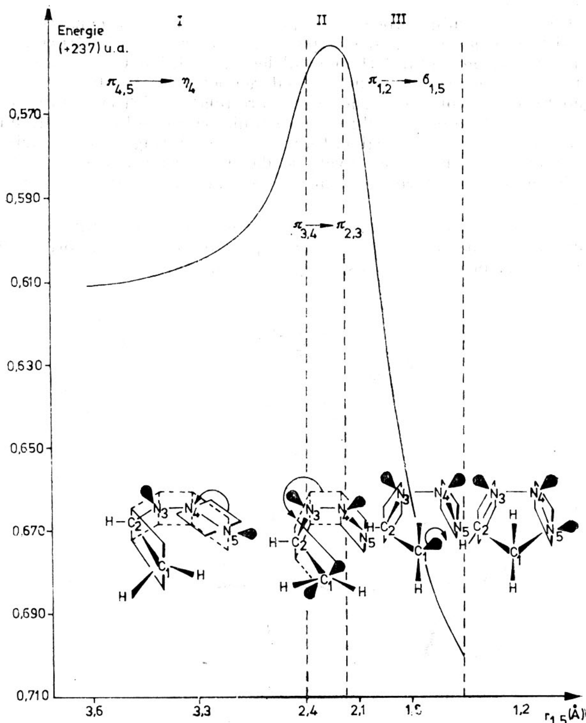



Fig. 6.52. — Calea de reacţie pentru ciclizarea vinilazidei. Reprodusă cu acordul Societăţii Ştiinţifice din Bruxelles.

Se găseşte că „zona azidei" reprezintă procesul de formare a unei perechi neparticipante pe atomul de azot $N_4$, în timp ce sistemul $\pi$ al moleculei rămîne practic nemodificat. În zona de tranziţie au loc cele mai multe modificări electronice majore. În final, în zona a treia, se formează

treptat legătura între $C_1$ și $N_5$. Energia de activare pentru ciclizarea vinil-azidei se datorește modificării unghiului $\gamma$ și întreruperii sistemului $\pi$, prin rotirea grupei terminale $CH_2$; energia de activare a procesului invers este în principal datorată ruperii legăturii $C_1N_5$. Acest fapt reprezintă un rezultat general valabil pentru orice ciclizare 1,5-dipolară, în care dipolul nu posedă un dublet neparticipant pe atomul e. Este, de exemplu, cazul azidoazometinei protonate, pentru care calea de reacție la închiderea de ciclu s-a găsit întrutotul similară celei a vinil-azidei, ambele reacții fiind caracterizate de o mare energie de activare. În figura 6.53 sînt sintetizate

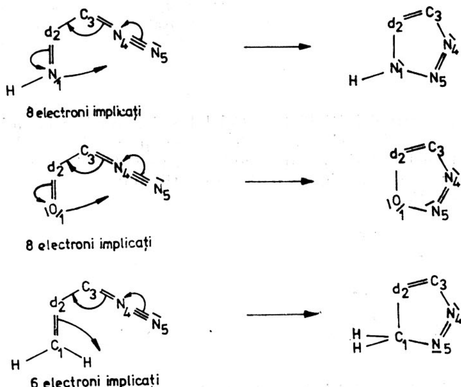



Fig. 6.53. — Mecanismul electronic al ciclizării 1,5-dipolilor de tip propargil.

principalele trăsături ale mecanismului electronic al ciclizării dipolilor 1,5 — de tip propargil. Se observă că reacția implică migrarea a opt sau șase electroni, după cum centrul e are sau nu un dublet neparticipant.

Aceste concluzii pot fi generalizate la alte tipuri de dipoli 1,5, fără a efectua alte calcule.

*Reacția apei cu dipolii-1,3* [87]

Aceeași metodologie a fost utilizată și în determinarea mecanismului unor reacții de adiție ale apei cu dipolii-1,3. În cele ce urmează se descriu rezultatele obținute în cazul acidului fulminic și a acetonitril-oxidului. Fără a intra în detalii, vom rezuma principalele caracteristici ale reacției apei cu acidul fulminic. Se găsește că adiția decurge în două etape. Prima implică deformarea acidului fulminic în modul E (*trans*), pe măsură ce atomul de oxigen din molecula de apă se apropie de atomul de carbon. Aceasta face ca produsul să adopte configurația Z, după cum s-a constatat ex-

perimental în toate reacţiile analoage. În figura 6.54 este reprezentată structura stării de tranziţie şi aceea a produsului (hidroxiformaldoxima).

Cea de a doua etapă, care începe după starea de tranziţie, constă în transferul unui atom de hidrogen de la molecula de apă către cea de acid fulminic. Din punct de vedere electronic, se găseşte că deformarea dipolului duce la formarea unei perechi neparticipante pe atomul de azot cen-

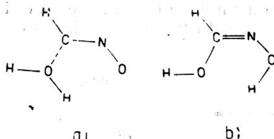
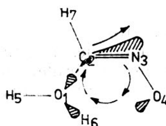
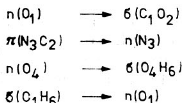



Fig. 6.54. — Structura complexului activat (a) şi a produsului reacţiei $H_2O + HCNO$ (b).

tral din legătura triplă iniţială CN. Celelalte deplasări electronice au loc după starea de tranziţie, şi implică deplasarea progresivă de la un atom de oxigen către celălalt şi formarea noii legături (CO). Această rearanjare electronică este redată în figura 6.55, sau, utilizînd notaţiile uzuale, prin următoarea ecuaţie :

Opt electroni sînt implicaţi în această deplasare ciclică de legături şi perechi neparticipante.




Fig, 6.55. — Mişcări electrnice în reacţia apei cu acidul fulminic. Reprodus cu permisiunea domnilor Smith şi Jones, copyright American Chemical Society (1982).

Acelaşi tip de calcule arată că adiţia apei la acetonitril-oxid prezintă o barieră de activare semnificativ mai mare decît cea obţinută pentru adiţia la acidul fulminic.

Ambele reacţii sînt concertate (fiind de tipul $4\pi + 2s$) dar puternic asincrone. În plus, transferul protonului în starea de tranziţie are loc fără barieră de energie. Produsul de adiţie este o oximă cu configuraţia Z *s-trans* la legătura $O_1$ şi *s-cis* în raport cu legătura $N_3O_4$.

Această formă a hidroxiformaldoximei nu este cea mai stabilă : odată obținut, ar putea evolua către alte structuri [88]. Totuși astfel de modificări apar mult după starea de tranziție și nu afectează concluziile precedente.

## Bibliografie


1. The Chemical Society, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, The Chemical Society Special Publication, no. 11, London, 1958.
2. J. A. Pople, M. S. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4796 (1970).
3. Quantum Chemistry Program Exchange, *Guide and Index to QCPE Catalog*, **13**, 44 (1981).
4. QCPE Programs 236, 368, 391, 406, *Q.C.P.E. Catalog*, 11 (1979).
5. P. W. Payne, L. C. Allen, Barriers to rotation and inversion, in *Modern Theoretical Chemistry* (Ed. H. F. Schaefer III), Vol. 4, Plenum Press, New York (1977).
6. R. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, 1929.
7. J. W. Linnett, *The Electronic Structure of Molecules—A New Approach*, Methuen, London, 1966.
8. R. Daudel, *Quantum Theory of the Chemical Bond*, Reidel, Dordrecht, 1974.
9. G. W. Wheland, *The Theory of Resonance and its Application to Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1953.
10. J. M. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 300 (1960) ; S. F. Boys, în *Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State*, (Ed. P. O. Löwdin), Academic Press, New York, 1966, p. 253.
11. J. A. Pople, K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **22**, 571 (1954).
12. G. Leroy, D. Peeters, în *The Transferable Properties of Localized Orbitals in Localization and Delocalization in Quantum Chemistry*, (Eds. G. Chalvet *et al.*), Vol. 1, Reidel, Dordrecht, 1975, p. 207 ; G. Leroy, D. Peters, A. Deplus, M. Tihange, *Nouv. J. Chim.*, **3**, 213 (1979).
13. E. Kapuy, C. Kozmutza, M. E. Stephens, *Theoret. Chim. Acta*, **43**, 175 (1976) ; R. Daudel, M. E. Stephens, I. G. Csizmadia, C. Kozmutza, E. Kapuy, J. D. Goddard, *Internat. J. Quantum Chem.*, **11**, 665 (1977).
14. M. Tihange, Ph. D. Thesis, Catholic University of Louvain, 1983.
15. G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1950, p. 343.
16. R. Daudel, A. Laforgue, C. Vroelant, *J. Chim. Phys.*, **5**, 44 (1952) ; M. Roux, S. Besnainou, R. Daudel, *J. Chim. Phys.*, **218**, 939 (1956).
17. G. Leroy, *Structure and properties of free-radicals — a theoretical contribution*, în *Computational Theoretical Organic Chemistry* (Eds. I. G. Czismadia, R. Daudel), Reidel, New York, 1981, p. 253.
18. W. C. Easley, W. Weltner, *J. Chem. Phys.*, **52**, 197 (1970).
19. H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **24**, 764 (1956) ; D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.*, **29**, 43 (1958).
20. R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2147 (1963) ; D. Lazdins, M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1600 (1966).
21. M. Sana, G. Leroy, *Theochem.*, **76**, 259 (1981).
22. J. B. Moffat, A. J. Knowles, *J. Chem. Eng. Data*, **14**, 215 (1966).
23. A. Langseth, C. Moller : *Acta Chem. Scand.*, **4**, 725 (1950) ; G. D. Craineat și K. H. Thompson, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1273 (1953) ; T. Migazaiva, *J. Chem. Phys*, **29**, 421 (1958).
24. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 2, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1945.
25. W. J. Hehre, R. Ditchfield, H. Radom, J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4796 (1970).
26. W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **56**, 2258 (1972).
27. S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw, R. Walsh, *Chem. Rev.*, **69**, 279 (1969).
28. L. Radom, W. A. Lathan, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Amer.* Chem. *Soc.*, **93**, 5339 (1971).
29. J. D. Cox and G. Pilcher, *Thermochemistry in Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.

30. M. Sana, *Internat. J. Quantum Chem.*, **19**, 139 (1981).
31. R. Stull, H. Prophet, *JANAF Thermochemical Tables*, 2nd ed., Department of Commerce Washington D.C. (1971).
32. G. Leroy, C. Wilante, D. Peeters, M. Khalil, *Ann. Soc. Scient. Bruxelles*, **95**, III—IV, 157 and references therein (1981).
33. D. Griller, K. V. Ingold, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 13 (1976).
34. M. J. S. Dewar, H. N. Schmeising, *Tetrahedron*, **5**, 166 (1959), **11**, 96 (1960).
35. K. J. Laidler, *Can. J. Chem.*, **34**, 626 (1956).
36. H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner, J. T. Herron, Energetics of gaseons ions. *J. Phys, Chem. Ref. Data*, **6**, suppl. no. 1 (1977).
37. H. Hotop, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6**, 539 (1975).
38. G. Leroy, D. Peeters, C. Wilante, *Theochem.*, **95**, III—IV, 157 and references therein (1981).
39. L. Stella, Z. Janousek, R. Merényi, H. G. Viehe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **9**,, 691 (1978).
40. P. G. Gassman, J. J. Talley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 1214 (1980); D. A. Dixon, P. A. Charlier, P. G. Gassman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 3957 (1980); M. N. Paddon-Row, C. Santiago, K. N. Houk, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 6561 (1980); W. F. Reynolds, P. Dais, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1795 (1981).
41. S. G. Christov, *Lecture Notes in Chemistry. Collision Theory and Statistical Theory of Chemical Reactions*, Vol. 18, Springer-Verlag, 1980.
42. I. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, 1941.
43. R. Fowler, E. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, 1939, p. 517; B. Swolinski, H. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 2702 (1947).
44. H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **3**, 107 (1935); *Chem. Rev.*, **17**, 65 (1935); *Trans. Far. Soc.*, **34**, 41 (1938).
45. R. Daudel, *Quantum Theory of Chemical Reactivity*, Reidel, Dordrecht, 1973.
46. S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2nd ed., Wiley, 1976, Cap. I.
47. E. P. Wigner, *Z. Phys. Chem.*, **B19**, 203 (1933).
48. B. C. Garret, D. G. Thruhar, *J. Chem. Phys.*, **83**, 1079 (1979).
49. R. P. Bell, *Proc. Roy. Soc.*, **A139**, 466 (1933).
50. S. G. Christov, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **76**, 507 (1972).
51. V. I. Goldanskii, *Chemica Scripta*, **13**, 1 (1978—79).
52. R. B. Bernstein, în *Atom-Molecule Collision Theory*, R. B. Bernstein (Ed.), Plenum Press, 1977, Cap. I, p. 1.
53. J. Ross, Molecular beams, *Adv. Chem. Phys.*, **10** (1966).
54. M. Karplus, R. N. Porter, R. D. Sharma, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3259 (1965).
55. M. Karplus, în *The World of Quantum Chemistry*, Reidel, Dordrecht, 1974, p. 101.
56. D. A. Michz, *Adv. Chem. Phys.*, **30**, 7 (1975).
57. D. R. Herschbach, în *Potential Energy Surfaces in Chemistry*, W. A. Lester, Jr (Ed.) IBM Research Lab. Pub., 1971, p. 44.
58. H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, Wiley, 1946.
59. B. J. Matkowsky, Z. Schuss, *SIAM J. Appl. Math.*, **33**, 365 (1977); Z. Schuss, B. J. Matkowsky, *SIAM J. Appl. Math.*, **35**, 604 (1979).
60. S. Chandrasekhar, în *Stochastic Problems in Physics and Astronomy—Selected Papers on Noise and Stochastic Processes*, N. Wax (Ed.), Dover, 1945.
61. H. A. Kramers, *Physica*, **7**, 284 (1940).
62. J-L. Villaveces, Ph. D. Thesis, Louvain la Neuve, 1981.
63. B. Huron, J-P. Malrieu, P. Rancurel, *J. Chem. Phys.*, **58**, 5745 (1973)
64. D. R. Stull, M. Prophet, *JANAF Thermochemical Tables*, Nat. Bur. Standards, Washington, D.C., 1971.
65. S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2nd ed., Wiley, 1976, p. 86 și de asemenea p. 147.
66. M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Far. Soc.*, **34**, 11 (1938).
67. G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1954).
68. R. R. Baldwin, R. W. Walker, *J. Chem. Soc.*, **Perkin II**, 361 (1973).
69. J. A. Kerr, M. J. Parsonage, *Evaluated Kinetic Data of Gas Phase Hydrogen Transfer Reactions of Methyl Radicals*, Butterworths, 1976.
70. M. Denissy, R. Lesclaux, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 2898 (1980).
71. N. R. Greiner, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1070 (1970).
72. R. Foon, M. Kaufmann, *Prog. React. Kinetics*, **8**, 81 (1975).
73. R. Shaw, *J. Chem. Ref. Data*, **7**, 1179 (1978).
74. R. Zellner, *J. Phys. Chem.*, **83**, 18 (1979).
75. P. D. Pacey, J. H. Purnell, *J. Chem. Soc. Far. Trans., I*, **68**, 1462 (1972).
76. D. D. Davis, S. Fischer, R. Shiff, *J. Chem. Phys.*, **61**, 2213 (1974).

77. W. A. Pryor, W. H. Davis, J. P. Staley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 4754 (1973).
78. G. Leroy, M. Sana, L. A. Burke, M.-T. Nguyen, în *Quantum Theory of Chemical Reactions* (Eds. R. Daudel, A. Pullman, L. Salem și A. Veillard), Reidel, 1980, p. 91 ; M.-T. Nguyen, Ph. D. Thesis, Louvain-la-Neuve, 1980.
79. R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2**, 565 (1963).
80. *The Cycloaddition of Nitrone to Ethylene*, Film bazat pe lucrarea lui Leroy și M. Sana, produs de G. Leroy și realizat de J. Leyder (Louvain, 1978).
81. M. Sana, G. Leroy, G. Dive, M. T. Nguyen, *Theochem.*, **89**, 147 (1982).
82. G. Leroy, M. Sana, *Tetrahedron*, **32**, 709 (1976) ; G. Leroy, M. T. Nguyen and M. Sana, *Tetrahedron*, **34**, 2459 (1978).
83. D. Poppinger, *J. Amer Chem. Soc.*, **98**, 486 (1976).
84. A. Kemernicki, J. D. Goddard, J. F. Schaefer III, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 1763 (1980).
85. L. A. Burke, G. Leroy, M. T. Nguyen, M. Sana, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 1685 (1976).
86. L. A. Burke, G. Leroy, M. T. Nguyen, M. Sana, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 3668 (1978).
87. M. T. Nguyen, M. Sana, G. Leroy, K. J. Dignam, F. Hegarty, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 573 (1980).
88. M. T. Nguyen, M. Sana, G. Leroy, *Bull. Soc. Chim.*, **90**, 681 (1981).

Partea a III-a

# Pătrunzînd mai în adîncime în mişcarea nucleelor

# 7

# Noțiuni de bază

## A. Hipersuprafețe de energie potențială

### 7.1. Funcția de coordonate nucleare

#### 7.1.1. Aproximația Born-Oppenheimer

Ecuația Schrödinger independentă de timp pentru un sistem de $N$ nuclei și $n$ electroni este :

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{j=1}^{N}\frac{1}{m_j}\Delta_i\right)+\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{n}\Delta_i\right)+\left(\sum_{j<j'}\frac{Z_jZ_{j'}e^2}{r_{jj'}}\right)+\right.$$
$$\left.+\left(\sum_{i<i'}\frac{e^2}{r_{ii'}}\right)+\left(-\sum_{ij}\frac{Z_je^2}{r_{ij}}\right)\right]\Psi(\mathbf{R}_1\ldots\mathbf{R}_N,\ \mathbf{r}_1\ldots\mathbf{r}_n) \quad (7.1)$$
$$= W\Psi(\mathbf{R}_1\ldots\mathbf{R}_N,\mathbf{r}_1\ldots\mathbf{r}_n)$$

Dacă notăm cu $T_N$ și $T_E$ operatorii energiei cinetice ai nucleilor și respectiv, electronilor și cu $V$ energia potențială totală, expresia precedentă se scrie :

$$(T_N + T_E + V)\Psi = W\Psi \quad (7.2)$$

Deoarece $T_N$ variază invers proporțional cu masa nucleului și $T_E$ cu masa electronului, $T_N$ poate fi considerat ca o perturbare în raport cu $T_E$.
Pe baza teoriei perturbațiilor putem scrie :

$$H^{(0)} = T_E + V$$
$$H^{(1)} = T_N \quad (7.3)$$

cu

$$H = T_N + T_E + V = H^{(0)} + \lambda H^{(1)}$$

$\lambda$ fiind utilizat numai pentru a indica ordinul de mărime mai mic al operatorului de perturbare $H^{(1)}$, comparativ cu $H^{(0)}$.

Similar, pentru funcţia de undă ($\Psi$) şi pentru energie ($W$) putem scrie următoarele dezvoltări :

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \ldots$$

$$W = W^{(0)} + \lambda W^{(1)} + \lambda^2 W^{(2)} + \ldots \tag{7.4}$$

Introducem aceste expresii în ecuaţia lui Schrödinger :

$$(H^{(0)} + \lambda H^{(1)})(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \ldots) = (W^{(0)} + \lambda W^{(1)} + \ldots)(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \ldots) \tag{7.5}$$

Separăm această expresie pînă la perturbarea de ordinul întîi :

$$H^{(0)}\Psi^{(0)} = W^{(0)}\Psi^{(0)}$$

$$H^{(1)}\Psi^{(0)} + H^{(0)}\Psi^{(1)} = W^{(1)}\Psi^{(0)} + W^{(0)}\Psi^{(1)} \tag{7.6}$$

. . . . . . . . . . . . . . . . . . . .

Ecuaţia de ordin zero corespunde mişcării electronilor în cîmpul nucleilor consideraţi ficşi. Valorile proprii corespunzătoare depind numai de coordonatele nucleilor ($R = \{\mathbf{R}_1 \ldots \mathbf{R}_N\}$).

În cea mai simplă aproximaţie, vom admite separabilitatea mişcărilor electronică şi nucleară. Funcţia neperturbată $\Psi^{(0)}$ va fi de forma :

$$\Psi^{0}(\mathbf{R}_1 \ldots \mathbf{R}_N\, \mathbf{r}_1, \ldots \mathbf{r}_n) \simeq \chi^{(0)}(\mathbf{R}_1 \ldots \mathbf{R}_N)\Phi^{(0)}(\mathbf{R}_1 \ldots \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1 \ldots \mathbf{r}_n) \tag{7.7}$$

Ecuaţia Schrödinger devine :

$$[T_N(R) + T_E(r) + V(Rr)]\chi^0(R)\Phi^0(Rr) = W\chi^0(R)\,\Phi^0(Rr) \tag{7.8}$$

Multiplicăm această expresie cu $\Phi^*(Rr)$ şi integrăm în raport cu coordonatele electronice ($r = \{\mathbf{r}_1 \ldots \mathbf{r}_n\}$) :

$$\int \Phi^*(Rr)T_N(R)\Phi(Rr)\mathrm{d}r\chi(R) + \int \Phi^*(Rr)\{T_E(r) + V(Rr)\}\Phi(Rr)\mathrm{d}r\chi(R) =$$

$$= W(R)\int \Phi^*(Rr)\Phi(Rr)\mathrm{d}r\chi(R) \tag{7.9}$$

În cadrul aproximaţiei Born-Oppenheimer şi în anumite condiţii particulare, care nu vor fi discutate aici, admitem că :

$$\int \Phi^*(Rr)\, T_N(R)\Phi(Rr)\mathrm{d}r\chi(R) = \int \Phi^*(Rr)\Phi(Rr)\mathrm{d}r\, T_N(R)\chi(R) \tag{7.10}$$

Dacă alegem pentru $\Phi(Rr)$ funcțiile proprii normalizate ale operatorului $T_E(r) + V(Rr)$, avem :

$$[T_E(r) + V(Rr)]\Phi(Rr) = E(R)\Phi(Rr) \tag{7.11}$$

cu

$$\int \Phi^*(Rr)\Phi(Rr)dr = 1$$

unde valoarea proprie $E(R)$ este energia totală a unui sistem molecular pentru un set dat de coordonate nucleare :

$$E(R) = E_e(R) + \sum_{j<j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{r_{jj'}} \tag{7.12}$$

unde $E_e(R)$ reprezintă numai energia electronică. Se obține :

$$T_N(R)\chi(R) + E(R)\chi(R) = W\chi(R), \tag{7.13}$$

unde $E(R)$ are pentru nuclee același rol ca potențialul $V$ pentru electroni. Din acest motiv, denumim $E(R)$ suprafața de energie potențială asociată cu mișcările nucleilor.

### 7.1.2. Sistemul de coordonate interne

Energia potențială $E(R)$ a unui sistem molecular este funcție de pozițiile nucleelor $(R)$; $R$ este un vector-coloană cu $3N$ componente, reprezentînd coordonatele carteziene $X$, $Y$, $Z$ ale fiecărui atom. Deoarece energia totală a unei molecule izolate nu depinde de poziția ei relativă și de orientarea ei într-un sistem de coordonate fix, putem scădea șase coordonate (cu excepția moleculelor liniare). Sistemul de coordonate care conține un număr de variabile suficient de mare pentru a exprima complet energia potențială totală va fi denumit sistem de coordonate intern și notat cu s.

$$R' = \{\mathbf{R}_1 \ldots \mathbf{R}_N\} = \{X_1 Y_1 Z_1 \ldots X_N Y_N Z_N\} \tag{7.14}$$

$$\mathbf{s}' = \{s_1 \ldots s_{3N-6}\} = \mathbf{s}'(R)$$

Cele $3N$-6 componente ale vectorului s pot fi alese în diferite moduri, de exemplu :

(a) Se aleg $3N$-6 legături și unghiuri (linear independente).

(b) Se elimină din $R$ următoarele componente :

$$X_1 = Y_1 = Z_1 = X_2 = Y_2 = X_3 = 0$$

și se utilizează restul de coordonate carteziene.

(c) Cele ($3N$-6) coordonate de simetrie pot fi alese combinaţii liniare ale lungimilor legăturilor şi unghiurilor dintre legături etc.

În cazul particular al moleculelor liniare avem numai $N$-1 grade de libertate (lungimile legăturilor) în lungul axei $C_\infty$. Celelalte $N$-2 coordonate permit includerea tuturor deformărilor moleculare într-un plan. Cele $2N$-3 grade de libertate sînt suficiente pentru a descrie mişcarea moleculei în jurul poziţiei de echilibru. Restul de $N$-3 coordonate, pînă la totalul de $3N$-6, descriu mişcarea nucleelor în afara planului. Ele ar putea fi cele $N$-3 unghiuri de torsiune. Totuşi, este mai util uneori să înlocuim setul de $N$-3 coordonate prin altele $N$-2 care descriu mişcarea nucleară într-un plan perpendicular faţă de planul moleculei ; astfel se pot utiliza $3N$-5 coordonate corespunzînd la $3N$-5 vibratori moleculari în cazul liniar (cu $N$-2 mişcări degenerate). În plus, notăm cu $k$ numărul de coordonate interne asociat suprafeţei de energie potenţială.

În figurile 7.1—7.3 se prezintă suprafeţele de energie potenţială pentru cîteva sisteme moleculare. În cazul $H_2$ (vezi fig. 7.1) [1], deoarece energia potenţială depinde numai de o variabilă, distanţa H-H, putem vorbi despre o curbă de energie potenţială. În alte cazuri, în care numărul de variabile este mai mare decît doi, este mai corect să utilizăm termenul de *hipersuprafaţă de energie potenţială*. Pentru un sistem chimic triatomic (de exemplu DHF, în fig. 7.2) avem trei coordonate interne. Se poate face reprezentarea fie prin suprafeţe izoenergetice într-un spaţiu de coordonate interne tridimensional, fie prin curbe izoenergetice, fixînd un parametru intern la o anumită valoare (vezi fig. 7.2).

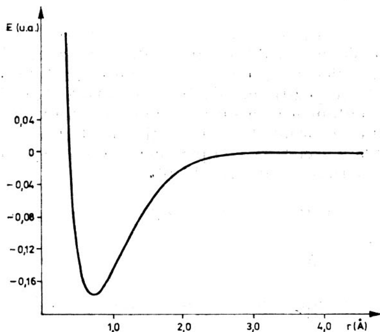



Fig. 7.1. — Curba de disociere pentru molecula $H_2$.

În cazurile în care numărul de variabile este cel puţin egal cu şase, reprezentarea devine mult mai complicată, şi este uneori nevoie să facem anumite „decupări" din hipersuprafaţa de energie potenţială (vezi fig. 7.3) [2].

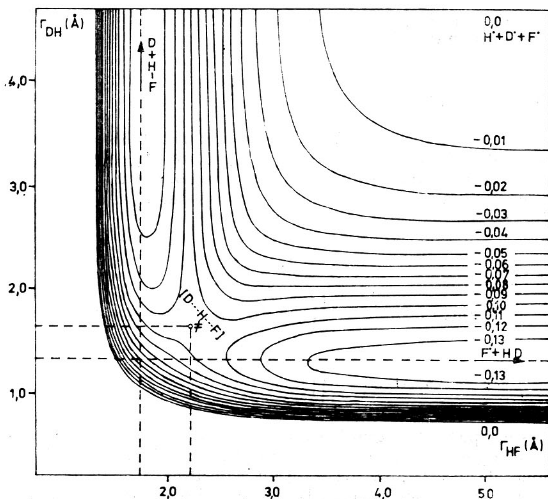



**Fig. 7.2. — Suprafaţa de energie potenţială a suprasistemului D + HF pentru reacţia de extragere colineară; D + HF → DH + F.**

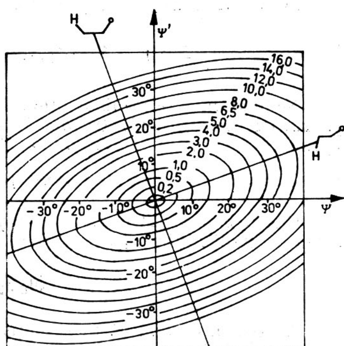



**Fig. 7.3. — Reprezentarea bidimensională a deformării unghiulare a acidului fulminic (HCNO): Ψ = $\widehat{HCN}$ şi Ψ' = $\widehat{CNO}$. Reprodusă cu acordul Smith şi Jones, Copyright American Chemical Society (1982).**

## 7.2. Analiza suprafeței canonice de energie potențială

### 7.2.1. Punctele staționare

Suprafața de energie potențială ($E$) poate fi considerată ca o funcție de $k$ coordonate interne ($s' = \{s_1 \ldots s_n\}$). Atîta timp cît aproximația Born-Oppenheimer este valabilă și cadrul intern este continuu, funcția de potențial trebuie să fie continuă și cu derivate continue. În orice punct $X$ de coordonate $s_X$ se poate scrie:

$$E_X = E(s_X) \tag{7.15a}$$

$$\mathbf{g}_X = (\nabla E)_{s=s_X} = \left\{\left(\frac{\partial E}{\partial s_i}\right)_{s=s_X}\right\} \quad \forall i = 1 \text{ la } k \tag{7.15b}$$

$$\mathbf{H}_X = (\nabla\nabla' E)_{s=s_X} = \left\{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial s_i\, \partial s_j}\right)_{s=s_X}\right\} \quad \forall i,j = 1 \text{ la } k \tag{7.15c}$$

unde $\nabla$ este operatorul gradient, exponentul prim indică operația de transpunere și $\mathbf{g}$ este vectorul coloană al primei derivate a lui $E$ în raport cu coordonatele interne. De aceea $-\mathbf{g}$ nu este altceva decît forța care acționează asupra nucleilor. Similar, $\mathbf{H}$ este matricea pătrată simetrică ($s_i$ și $s_j$ fiind permutabile în 7.15c), denumită și matricea constantelor de forță.

Să dezvoltăm funcția de potențial în jurul oricărui punct O de coordonate $\mathbf{s}_O$. Vectorul deplasare $\mathbf{S}_O$ va măsura distanța de la O la un punct $X$ în spațiul $k$-dimensional de coordonate interne:

$$\mathbf{S}_O = \mathbf{s}_x - \mathbf{s}_O. \tag{7.16}$$

Dezvoltarea Taylor în jurul lui O se poate scrie:

$$E(S_O) = E_O + \mathbf{g}'_O\mathbf{S}_O + \frac{1}{2}\mathbf{S}'_O\mathbf{H}_O\mathbf{S}_O + \ldots \tag{7.17}$$

Ne limităm la termenii de ordinul al doilea, ceea ce reprezintă o bună aproximație pentru deplasări mici în jurul lui O. Această condiție este exprimată prin „raza de valabilitate” $r$:

$$(\mathbf{S}\mathbf{S}^{1/2}) < r \tag{7.18}$$

Cîteva puncte ($\Sigma$) de pe suprafața de energie potențială pot avea o normă a gradientului egală cu zero:

$$\gamma_\Sigma = (\mathbf{g}'_\Sigma\, \mathbf{g}_\Sigma)^{1/2} = 0$$

Aceasta înseamnă că toate derivatele de ordinul întîi în raport cu coordonatele interne se anulează. Astfel de puncte se numesc puncte sta-

ționare ($\Sigma$); ele corespund unor structuri moleculare mai mult sau mai puțin stabile. Într-adevăr, gradientul energiei reprezintă forța internă care acționează asupra structurii moleculare și se anulează dacă $\mathbf{g} = \mathbf{0}$. În raport cu punctul staționar, dezvoltarea Taylor (7.17) devine :

$$\Delta E(\mathbf{S}_\Sigma) = E(\mathbf{S}_\Sigma) - E_\Sigma = \frac{1}{2}\mathbf{S}'_\Sigma\mathbf{H}_\Sigma\mathbf{S}_\Sigma + \ldots \qquad (7.19)$$

unde $\mathbf{S}_\Sigma$ reprezintă deplasarea față de punctul staționar. Variațiile de energie în jurul acestui punct depind numai de matricea derivatelor de ordinul doi,[1] **H**. Această matrice este îndeaproape corelată cu mișcările de vibrație ale nucleelor (vezi paragraful următor).

Dacă rotim sistemul de coordonate astfel încît matricea **H** să devină diagonală (**h**), expresia energiei (7.19) ia o formă mai simplă. Pentru a realiza aceasta, este nevoie de o matrice unitară **U**, astfel încît

$$\mathbf{HU} = \mathbf{Uh} \qquad (7.20)$$

cu :

$$\mathbf{U'U} = \mathbf{E} \qquad \text{(condiția să fie unitară).}$$

Ultima condiție asigură conservarea distanțelor la rotație. Legătura între vechiul și noul sistem de coordonate (**S** și **V**) este dată de :

$$\mathbf{S}_\Sigma = \mathbf{UV} \qquad \text{și} \qquad \mathbf{V} = \mathbf{U'S}_\Sigma \qquad (7.21)$$

Relația (7.19) devine :

$$\Delta E = \frac{1}{2}\mathbf{V'U'HUV} = \frac{1}{2}\mathbf{V'hV} \qquad (7.22a)$$

unde $v_i$ este componenta $i$ a vectorului-coloană $V$ iar $h_i$, termenul diagonal $i$ al matricii $h$ :

$$\Delta E = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{k} v_i^2 h_i \qquad (7.22b)$$

În noul sistem de coordonate, semnul lui $\Delta E$ depinde numai de semnele valorilor proprii ale lui **H**.

### 7.2.2. Structuri de echilibru

Dacă diagonala principală a lui **h** conține numai valori pozitive, $\Delta E$ este întotdeauna pozitiv, pentru orice deplasare față de punctul staționar. O astfel de structură este un minim absolut și corespunde unei geometrii de echilibru pentru molecula studiată.

Spre exemplificare dăm matricele calculate pentru $H_2O$, în cadrul unui calcul *ab initio* nesofisticat [3] cu setul de bază 6–31G propus de Pople. Următorii trei parametri vor fi folosiți drept coordonate interne:

$d_1$ : lungimea legăturii $OH_1$
$d_2$ : lungimea legăturii $OH_2$
$\theta$ : unghiul $H_1OH_2$

Dacă alegem pentru $d_1$ și $d_2$ valoarea de 0,9497 Å și pentru $\theta$ valoarea de 1,94605 radiani, vectorul $\mathfrak{g}$ se anulează (vom vedea mai tîrziu cum se ajunge la această concluzie).

Matricea constantei de forță capătă forma:

$$\mathbf{H} = \begin{matrix} d_1 \\ d_2 \\ \theta \end{matrix}\begin{pmatrix} 2{,}1155 & \text{Simetric} & \\ -0{,}0436 & 2{,}1155 & \\ 0{,}0547 & 0{,}0547 & 0{,}1693 \end{pmatrix}$$
$$\qquad\quad d_1 \qquad\quad d_2 \qquad\quad \theta$$

Diagonalizarea lui **H** conduce la următorii vectori proprii:

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} 0{,}707 & 0{,}706 & -0{,}030 \\ -0{,}707 & 0{,}706 & -0{,}030 \\ 0{,}000 & 0{,}043 & 0{,}999 \end{pmatrix}$$

matricea valorilor proprii corespunzătoare fiind:

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} 2{,}159 & & \\ 0{,}000 & 2{,}075 & \\ 0{,}000 & 0{,}000 & 0{,}166 \end{pmatrix}$$

Toate valorile proprii fiind pozitive, această structură corespunde unei geometrii de echilibru a moleculei de apă.

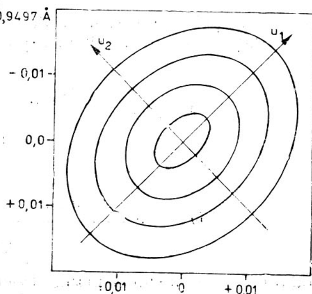
În figura 7.4 se prezintă harta suprafeței de energie potențială a apei în două plane perpendiculare. Într-un spațiu tridimensional, suprafețele izoenergetice sînt elipsoide centrate.

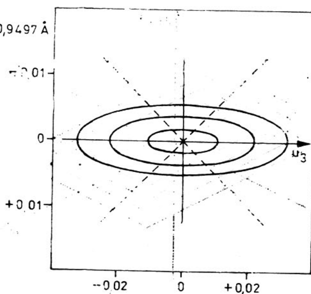
Dacă introducem conceptul de supermoleculă, care apare cînd studiem sisteme chimice care conțin mai mult de o moleculă, trebuie să extindem condițiile pentru structura de echilibru, introduse mai sus. În acest caz condiția pentru valorile proprii ale lui **H** devine:

$$h_i \geqslant 0 \quad \forall i \mid 1 \leqslant i \leqslant k. \tag{7.23}$$

Această condiție completează desigur condiția de staționaritate $g = 0$ și înseamnă că pe o anumită direcție a spațiului rotația sau translația unei părți a sistemului, față de restul supermoleculei, este complet liberă (nu necesită nici o creștere de energie). De exemplu, în supermolecula DHF, atunci cînd distanța între atomul de deuteriu și molecula de HF este infinită, există două astfel de direcții în spațiul parametric și

Fig. 7.4. — Hipersuprafața de energie potențială a moleculei de apă într-o reprezentare bidimensională.



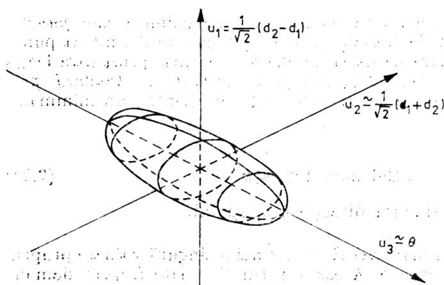
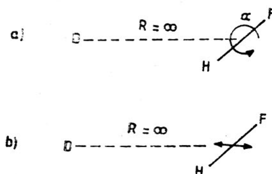




Fig. 7.5. — Hipersuprafața de energie potențială a moleculei de apă într-o reprezentare tridimensională.

ele corespund rotației libere a moleculei de HF în planul supermolecular (a) și translației moleculei HF în raport cu atomul de deuteriu (b):




În figura 7.6 se prezintă planul izoenergetic pentru un astfel de sistem într-o reprezentare tridimensională. Dacă cele două subsisteme nu pot fi situate la distanță infinită, această situație nu are sens fizic.

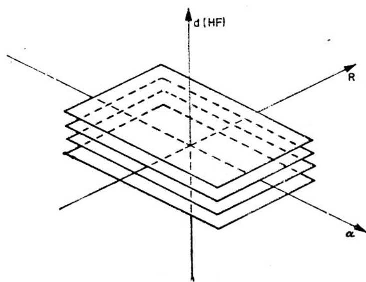



Fig. 7.6. — Hipersuprafața de energie potențială a sistemului D + HF la distanță infinită.

### 7.2.3. Structuri de tranziție

Ultimul punct staționar de interes pentru sisteme chimice este ***punctul de tranziție*** (sau structura de tranziție). Acest punct este definit ca punctul cu energia cea mai mare pe calea de energie cea mai joasă care leagă două minime, denumite, respectiv, ***structură reactant*** și ***structură produs*** [4]. Condițiile care trebuie satisfăcute sînt cele pentru un minimax:

$$\mathbf{g} = \mathbf{0}$$

$$h_i > 0 \quad \forall i \neq j \text{ astfel încît } 1 \leqslant i \leqslant k \tag{7.24}$$

$$h_j < 0 \text{ într-o singură direcție a spațiului.}$$

Aceasta înseamnă că matricea **H** are numai o singură valoare proprie negativă, celelalte fiind pozitive. Această afirmație poate fi ușor demonstrată [5]. Să presupunem că matricea **h** conține mai mult de o valoare pro-

prie negativă pentru un anumit punct (* în fig. 7.7) de pe hipersuprafaţa de energie potenţială. Vom demonstra acum că există o cale ($A \rightarrow B \rightarrow \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$) de energie mai joasă decît cele care trec printr-un astfel

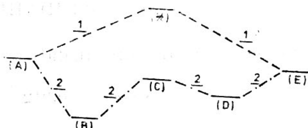



Fig. 7.7. — Punctul de tranziţie ca un minimax de ordinul întîi şi nu de ordin superior (la punctul *).

de punct ($A \rightarrow * \rightarrow E$). În acest scop considerăm două mişcări nucleare. Prima leagă punctele de coordonate interne :

$$\mathbf{V}(A) = (-d_1,0,0,\ldots,0) \rightarrow \mathbf{V}(*) = (0,0,0,\ldots,0) \rightarrow \mathbf{V}(\mathrm{E}) = (d_1,0,0,\ldots,0)$$

cea de a doua :

$$\mathbf{V}(\mathrm{A}) = (-d_1, 0, 0,\ldots,0) \rightarrow \mathbf{V}(B) = (-d_1, -d_2, 0, \ldots,0) \rightarrow \mathbf{V}(C) =$$

$$=(0,-d_2,0,\ldots,0)$$

$$\rightarrow \mathbf{V}(\mathrm{D}) = (+d_1, -d_2,0,\ldots,0) \rightarrow \mathbf{V}(\mathrm{E}) = (d_1, 0,0,\ldots, 0)$$

unde $d_1$ şi $d_2$ reprezintă deplasări infinitezimale. Dacă matricea $\mathbf{h}_*$ are forma :

$$\mathbf{h}_* = \begin{pmatrix} -\alpha^2 & & \\ 0 & -\beta^2 & \\ 0 & 0 & +\gamma^2 \end{pmatrix}$$

atunci cea de a doua cale va necesita o energie mai mică pentru a trece de la $V(A)$ la $V(E)$ decît prima şi $\mathbf{V}(*)$ nu va putea fi niciodată calea de cea mai joasă energie posibilă. În acest caz punctul notat cu * nu poate fi considerat „structură de tranziţie", fără a contrazice definiţia de mai sus.

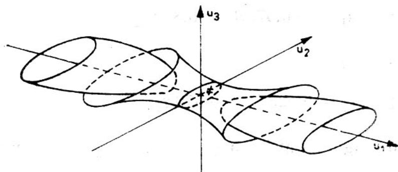
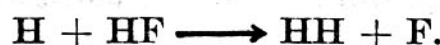



Fig. 7.8. — Suprafaţa de energie potenţială pentru starea de tranziţie a reacţiei H + HF→ HH + F. Fiecare suprafaţă este o suprafaţă izoenergetică.

În figura 7.8 se prezintă hipersuprafaţa locală de energie potenţială la punctul de tranziţie pentru reacţia [6] :



$$\mathrm{H} + \mathrm{HF} \longrightarrow \mathrm{HH} + \mathrm{F}.$$

Drept coordonate interne s-au ales lungimile legăturilor HH şi HF (respectiv $d$(HH) şi $d$(HF) în Å) şi unghiul HHF (θ(HHF) în radiani) :

$$s' = \{d(HH) d(HF) \theta(HHF)\}.$$

Structura de tranziţie (notată ≠) corespunde la :

$$s'(\neq) = (0{,}912 \quad 1{,}144 \quad \pi);$$

vectorul de deplasare internă **S** are forma :

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} d(HH) & -0{,}912 \\ d(HF) & -1{,}144 \\ \theta(HHF) & -\pi \end{pmatrix}$$

Pentru matricea constantelor de forţă se obţine : (u.a.$Å^{-2}$, u.a.$Å^{-1}$ $rad^{-1}$ şi u.a.$rad^{-2}$)

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 0{,}2269 & & \\ 0{,}6003 & -0{,}2234 & \\ 0{,}0003 & 0{,}0002 & 0{,}0112 \end{pmatrix}$$

Astfel, modificarea de energie pentru orice mică deplasare în raport cu punctul staţionar ≠ devine :

$$\Delta E(S) = \frac{1}{2} \mathbf{S}'\mathbf{H}\mathbf{S} \qquad \text{(în u.a.)}$$

Diagonalizarea lui **H** conduce la următoarele valori proprii şi vectori proprii :

$$h_1 = -0{,}6396; \qquad u_1 = -0{,}570 S_1 + 0{,}822 S_2$$

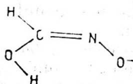
$$h_2 = +0{,}0112; \qquad u_2 = S_3$$

$$h_3 = +0{,}6428; \qquad u_3 = 0{,}822 S_1 + 0{,}570 S_2$$

unde $h_1$, $h_2$ şi $h_3$ sînt termenii diagonali ai lui **h** şi $u_1$, $u_2$ şi $u_3$ corespund vectorilor coloană ai lui **U**.

În reacţiile care conţin mai mult de trei atomi, reprezentarea hipersuprafeţei de energie potenţială este mai dificilă. Harta bidimensională rămîne de obicei singura posibilitate de a ilustra suprafaţa din jurul punctului de tranziţie.

Pentru transferul hidrogenului între cei doi atomi de oxigen în anionul :




se obţin rezultatele din figura 7.9.

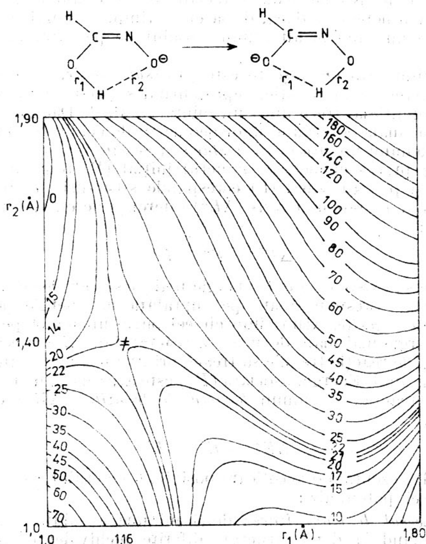



Fig. 7.9. — Suprafaţa de energie potenţială a unei reacţii cu deplasare de proton (nivelele energetice sînt exprimate în kcal $mol^{-1}$).

## 7.2.4. Procesul chimic elementar

Toate mişcările nucleare pot fi reprezentate pe o suprafaţă de energie potenţială prin deplasarea unui punct caracteristic. Distingem diferite tipuri de mişcări nucleare (în sistemul de coordonate intern).

(a) Primul tip este *vibrația nucleară* : în subsistemul de interes care conține doi sau mai mulți atomi la distanțe finite unul de altul (în mod normal între 0,7 și 1,9 Å pentru fiecare legătură), nucleele se mișcă în jurul poziției lor de echilibru în sistemul de coordonate intern (subsistemul este denumit moleculă).

(b) Cel de-al doilea tip este *rotația nucleară*: dacă sistemul conține două sau mai multe molecule (sau atomi) la o distanță infinită, vor exista rotații libere ale oricărui subsistem în raport cu celelalte. O astfel de mișcare nu modifică energia potențială.

(c) Al treilea tip este *procesul de translație nereactiv* : dacă separarea între două subsisteme scade apreciabil de la o valoare inițial infinită, procesul devine nereactiv dacă, după cîtva timp, sistemul revine în poziția inițială și nu cade în alt minim absolut de pe suprafața de energie potențială.

(d) Ultimul tip de mișcare este *procesul reactiv*, care apare ori de cîte ori un punct caracteristic, reprezentînd supersistemul pe suprafața de energie potențială, trece dintr-un minim în altul. Dacă numai structurile inițială și finală corespund unor geometrii de echilibru, o astfel de reacție se va denumi un *proces elementar* sau *reacție într-o singură etapă.*

Într-un proces elementar, punctul inițial (R) reprezintă structura reactanților și punctul final (P) corespunde structurii produșilor.

Denumim *energie de reacție* ($\Delta E^{\mathrm{R}}$) diferența de energie între produși și reactanți :

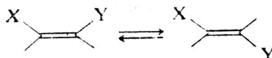
$$\Delta E^{\mathrm{R}} = E^{\mathrm{P}} - E^{\mathrm{R}} \tag{7.25}$$

Trebuie să existe o cale de energie mai joasă care leagă reactanții de produși. Curba corespunzătoare pe suprafața de energie potențială se numește *cale de reacție.* Atîta timp cît cel puțin un punct pe o astfel de cale are o energie mai mare decît cea a reactanților ($E^{\mathrm{R}}$) și cea a produșilor ($E^{\mathrm{P}}$), calea de reacție trebuie să treacă printr-un singur punct de tranziție, și numai unul. Energia asociată ($E^{\neq}$) este atunci cea mai mare energie pe calea de reacție. Denumim *barieră de tranziție* ($\Delta E^{\neq}$) diferența de energie :

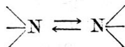
$$\Delta E^{\neq} = E^{\neq} - E^{\mathrm{R}} \tag{7.26}$$

În final prezentăm o clasificare posibilă a reacțiilor, pe baza proprietăților energiei potențiale :

(a) *Procesul de izomerizare*: două minime absolute (toate valorile $h_i > 0$) corespund la două structuri diferite (echivalente sau nu), una pentru reactanți, cealaltă pentru produși, de exemplu : izomerizarea $Z-E$ :



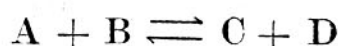

sau inversia amoniacului :



Astfel putem avea :

(b) *Procesele de disociere și adiție* : un minim absolut corespunde reactanților în cazul disocierii, sau produșilor, în cazul adiției. Celelalte minime au cel puțin o valoare proprie zero în matricea **h** ($h_i \geqslant 0$) :

(c) *Procesul de rearanjare* : într-un astfel de caz cele două minime au una sau mai multe valori proprii zero în matricea **h** ($h_i \geqslant 0$) :




### 7.2.5. Calea de reacție, punctele staționare și sistemul de coordonate

Cel mai simplu mod de a găsi calea de reacție este de a alege calea care coboară cel mai brusc plecînd de la punctul de tranziție atît către reactanți, cît și spre produși (cel mai adesea, această cale corespunde fundului unei văi, dar aceasta nu este o condiție generală). Practic, la punctul de tranziție se urmărește direcția proprie de pe suprafața de energie potențială care corespunde unei curburi negative. Cînd gradientul de potențial devine diferit de zero se urmărește această direcție atît către reactanți cît și către produși. Totuși acest procedeu prezintă doar un interes limitat, deoarece calea de reacție astfel generată depinde de sistemul de coordonate intern ales [7]. Într-adevăr, dacă se consideră două sisteme de coordonate $\mathbf{s} = \{s_i\}$ și $\mathbf{v} = \{v_i\}$, corelate prin transformarea :

$$\mathbf{s} = \mathbf{P}\mathbf{v} \tag{7.27}$$

se poate calcula gradientul de potențial în raport cu coordonatele interne $s$ sau $v$ în orice punct :

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_s &= \nabla_s E(s) = \left\{\frac{\partial E(s)}{\partial s_i}\right\} \\ \mathbf{g}_v &= \nabla_v E(v) = \left\{\frac{\partial E(v)}{\partial v_i}\right\} \end{aligned} \tag{7.28}$$

Ținînd seama de (7.27), gradienții $g_s$ și $g_v$ sînt legați prin relația :

$$\mathbf{g}_v = \mathbf{P}'\mathbf{g}_s \tag{7.29}$$

Pe de altă parte, gradientul (de exemplu $\mathbf{g}_s$) este un vector și trebuie transformat în coordonate $\mathbf{v}$ ca un vector. Aceasta înseamnă că direcția lui $\mathbf{g}_s$ în spațiul $v$ (notat $\mathbf{d}_s^{(v)}$) este dată de :

$$\mathbf{d}_s^{(v)} = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{g}_s \tag{7.30}$$

Comparînd relațiile (7.29 și 7.30) se găsește că $\mathbf{d}_s^{(v)}$ și $\mathbf{g}_v$ coincid numai în două cazuri :

(a) Dacă $\mathbf{P}' = \mathbf{P}^{-1}$, ceea ce înseamnă că spațiile $s$ și $v$ trebuie să fie corelate printr-o transformare unitară.

(b) Dacă $\mathbf{g}_s = \mathbf{0}$, pentru orice tip de matrice $\mathbf{P}$, avem, de asemenea, $\mathbf{g}_v = \mathbf{0}$ ; aceasta înseamnă că localizarea punctului staționar este independentă de sistemul de coordonate ales.

Figura 7.10 ilustrează caracterul nonintrinsec al căii de reacție, definită ca drumul cu panta cea mai accentuată pentru reacția D + HF. Alegem două sisteme de coordonate :

$$\mathbf{s}' = \{r_{\mathrm{DH}},\ r_{\mathrm{HF}},\ \widehat{\mathrm{DHF}}\}$$

$$\mathbf{v}' = \{z,\ Z,\ \widehat{\mathrm{DHF}}\}$$

cu (vezi Kunz [8]) :

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} \dfrac{-\cos\xi}{\sin\xi} & 1 & 0 \\ \dfrac{1}{\beta\sin\varepsilon} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

unde

$$\xi = \mathrm{arc\ tg}\left[\frac{m_{\mathrm{H}}(m_{\mathrm{H}} + m_{\mathrm{D}} + m_{\mathrm{F}})}{m_{\mathrm{D}} m_{\mathrm{F}}}\right]^{1/2}$$

și

$$\beta = \left\{\frac{(m_{\mathrm{D}} + m_{\mathrm{H}})m_{\mathrm{F}}}{(m_{\mathrm{F}} + m_{\mathrm{H}})m_{\mathrm{D}}}\right\}^{1/2}$$

Se observă că, în ambele cazuri, menținem localizarea punctului staționar dar, în rest, calea de reacție este diferită.

Matricea derivatelor de ordinul al doilea se modifică de asemenea odată cu schimbarea sistemului de coordonate. Matricea constantelor de forță se transformă după relația :

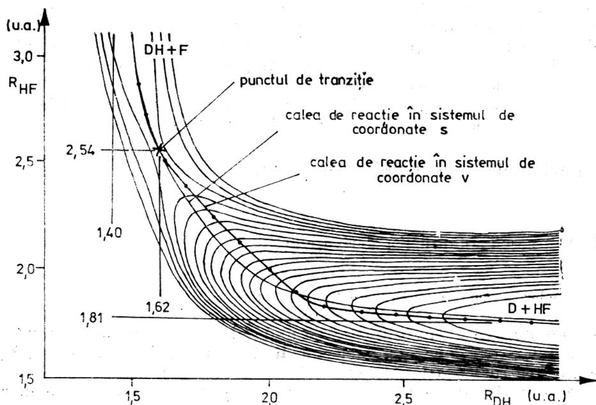
$$\mathbf{H}_v = \mathbf{P}'\mathbf{H}_s\mathbf{P} \tag{7.31}$$

Conform regulilor de transformare a tensorilor putem scrie de asemenea :

$$\mathbf{n}_s^{(v)} = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{H}_s\mathbf{P} \tag{7.32}$$

Aceasta arată că $\mathbf{n}_s^{(v)}$ devine egal cu **H** numai dacă $\mathbf{PP'} = \mathbf{E}$. Cu toate acestea semnul determinantului matricii **H** nu depinde de natura sistemului de coordonate ales (presupunem că det $(\mathbf{P}) \neq 0$) [9].

$$\det(\mathbf{H}_v) = \det(\mathbf{H}_s)[\det(\mathbf{P})]^2. \tag{7.33}$$



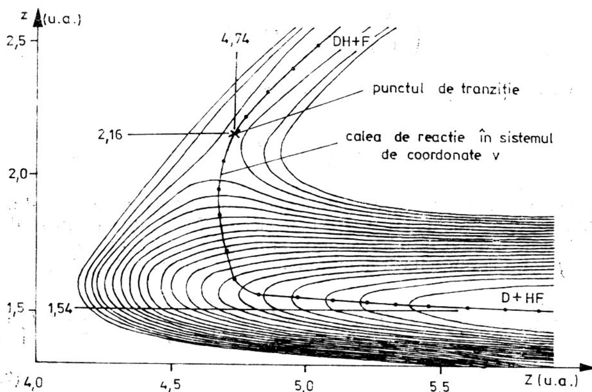




Fig. 7.10. — Calea de reacție pentru reacția D + HF folosind două sisteme diferite de coordonate de reacție. Reprodusă cu acordul editurii Springer (Heidelberg).

Atîta timp cît $\mathbf{H}_s$ nu are valori proprii nule, semnele determinanților lui $\mathbf{H}_s$ și $\mathbf{H}_v$ trebuie să fie identice. Mai mult, $\mathbf{v}$ este întotdeauna considerat ca dedus continuu din s. Atunci numărul valorilor proprii negative sau pozitive ale lui $\mathbf{H}_s$ și $\mathbf{H}_v$ trebuie să rămînă constant, ceea ce înseamnă că natura unui punct staționar este invariantă la transformarea sistemului de coordonate. Existența valorilor proprii nule ale matricii $\mathbf{H}$ a fost exclusă de diferiți autori [9], [10] pentru cazul atomilor sau moleculelor care interacționează. Totuși, în regiunea asimptotică de disociere se observă uneori astfel de accidente. În acest caz matricea $\mathbf{H}$ poate fi separată în submatrici, și discuția de mai sus rămîne valabilă pentru oricare parte a lui $\mathbf{H}$ care nu are valori proprii nule.

În paragraful 8.4.3 vom descrie un procedeu care conduce la o cale de reacție intrinsecă, pe baza unor considerente dinamice.

## 7.3. Derivatele de ordinul întîi și doi

### 7.3.1. Obținerea analitică a derivatelor

#### 7.3.1.1. Obținerea analitică a derivatelor de ordinul întîi

Să presupunem că avem o funcție de undă electronică $\Psi$ care depinde de coordonatele carteziene ale nucleelor $\mathbf{R}(\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1 \ldots \mathbf{R}_N\} = \{X_1 \ldots X_{3N}\})$ și de parametrii variaționali *SCF* $\mathbf{C}(\mathbf{C} = \{\mathbf{C}_1 \ldots \mathbf{C}_p\})$.

Parametrii variaționali au fost astfel aleși încît să minimizeze energia totală $E$:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{C}_j}\right) = 0 \qquad \forall j = 1 \text{ la } p.$$

Această condiție ne permite să scriem:

$$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}X_i}\right) = \left(\frac{\partial E}{\partial X_i}\right) \qquad \forall i = 1 \text{ la } 3N$$

chiar dacă $\mathbf{C}$ depinde de coordonatele nucleare $\mathbf{X}$. Nu știm în ce mod parametrii variaționali depind de pozițiile nucleelor ($\mathbf{X}$), pentru a putea calcula derivatele de ordinul întîi ale suprafeței de energie potențială.

Conform hermiticității hamiltonianului $H$ putem scrie [11]:

$$f_i = -\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}X_i} = -\frac{\partial}{\partial X_i}\langle\Psi|H|\Psi\rangle = -\left\langle\Psi\left|\frac{\partial H}{\partial X_i}\right|\Psi\right\rangle - 2\left\langle\frac{\partial\Psi}{\partial X_i}\left|H\right|\Psi\right\rangle. \tag{7.34}$$

Primul termen descrie forța aplicată nucleelor de către distribuția electronică ($\rho$) și este denumit *forța Hellman-Feynman* ($f_i$(**HFF**)).

Operatorul diferențial $\partial H/\partial X_i$ depinde numai de termenii potențiali : nucleu-nucleu ($V_{NN}(R)$) și nucleu-electron ($V_{NE}(R, r)$) :

$$\frac{\partial H}{\partial X_i} = \frac{\partial}{\partial X_i} [T_E(r) + V_{NN}(R) + V_{NE}(R, r) + V_{EE}(r)] =$$

$$= \frac{\partial}{\partial X_i} V_{NN}(R) + \frac{\partial}{\partial X_i} V_{NE}(R, r). \tag{7.35}$$

dacă $\mathbf{R} = \{X_1 \ldots X_i \ldots X_{3N}\}$ reprezintă coordonatele nucleare și $\mathbf{r} = \{x_1 \ldots x_j \ldots x_{3n}\}$ reprezintă coordonatele electronilor. Deoarece :

$$V_{NN}(R) = \sum_{j<}^{N} \sum_{k=1}^{N} \frac{Z_j Z_k}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|}$$

și

$$V_{NE}(R, r) = -\sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1}^{n} \frac{Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_k|}$$

se găsește că :

$$\frac{\partial H}{\partial X_i} = \frac{\partial H}{\partial X_j(k)} = \sum_{\substack{l=1 \\ \neq k}}^{N} \frac{Z_l Z_k [X_j(l) - X_j(k)]}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_k|^3} - \sum_{l=1}^{n} \frac{Z_k [X_j(l) - X_j(k)]}{|\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_k|^3}, \tag{7.36}$$

unde $X_i$ reprezintă coordonata carteziană $j$ $(1 \leqslant j \leqslant 3)$ asociată atomului $k$ :

$$(1 \leqslant k \leqslant N) \text{ sau } X_j(k) \text{ și } |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_k| = \left\{\sum_{j=1}^{3} [X_j(l) - X_j(k)]^2\right\}^{1/2}$$

Forța Hellman-Feynman corespunde valorii medii a unui operator monoelectronic. Ea conține un termen internuclear și un termen de interacție între nuclee și electroni, după cum se arată în (7.36). Ultima parte din $f_i$ în (7.34) este denumită *„forța corespunzătoare funcției de undă"* („wave function force" $f_i$ (WFF)) și are o contribuție egală cu zero pentru o funcție exactă. Cu toate acestea, în practică se utilizează funcții de undă aproximative și de aceea este necesară evaluarea acestei contribuții la funcția de undă, atîta timp cît energia totală depinde de setul de bază ales (adică ori de cîte ori nu utilizăm funcții de undă exacte Hartree-Fock). Deoarece setul de bază atomic depinde de coordonatele nucleelor ($\chi = f(R)$), trebuie să calculăm un termen de relaxare ; aceasta înseamnă să presupunem că setul de bază atomic se poate deplasa odată cu nucleele și astfel forța aplicată nucleelor se modifică. Pentru a găsi expresia expli-

cită a lui $f_i$ (WFF) se diferențiază energia electronică în forma ei uzuală în cadrul aproximației LCAO-SCF-MO [12] (în cazul unui strat închis):

$$E_e = 2 \sum_{jpq} C_{jp} C_{jq} \langle p \mid h^N \mid q \rangle + \sum_{jk} \sum_{pqrs} C_{jp} C_{jq} C_{kr} C_{ks} (2 \langle pq \mid rs \rangle - \langle pr \mid qs \rangle) \quad (7.37)$$

unde $C_{jp}$ este coeficientul $p$ din dezvoltarea orbitalului molecular $j$ ($\varphi_j = \sum_p C_{jp} \chi_p$), $h^N$ înlocuiește suma $T_E + V_{NE}$, iar $\langle p|h^N|q\rangle$ și $\langle pq|rs\rangle$ sînt integralele atomice mono- și bielectronice. Dacă notăm:

$$C_{jp}^X \text{ pentru } \frac{\partial C_{jp}}{\partial X_i} \quad (7.38a)$$

$$\langle p \mid h^N \mid q \rangle^{X'_i} \text{ sau } (h_{pq}^N)^{X'_i} \text{ pentru } \left\langle \frac{\partial \chi_p}{\partial X_i} \middle| h^N \middle| \chi_q \right\rangle + \left\langle \chi_p \middle| h^N \middle| \frac{\partial \chi_q}{\partial X_i} \right\rangle \quad (7.38b)$$

și

$$\langle pq \mid rs \rangle^{X'_i} \text{ pentru } \left\langle \frac{\partial \chi_p}{\partial X_i} \chi_q \middle| \chi_r \chi_s \right\rangle + \left\langle \chi_p \frac{\partial \chi_q}{\partial X_i} \middle| \chi_r \chi_s \right\rangle +$$

$$+ \left\langle \chi_p \chi_q \middle| \frac{\partial \chi_r}{\partial X_i} \chi_s \right\rangle + \left\langle \chi_p \chi_q \middle| \chi_r \frac{\partial \chi_s}{\partial X_i} \right\rangle \quad (7.38c)$$

atunci $f_i$ (WFF) devine:

$$f_i(\text{WFF}) = -2 \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial X_i} \middle| H \middle| \Psi \right\rangle =$$

$$= -\Big[ 2 \sum_j \sum_{pq} C_{jp} C_{jq} \langle p \mid h^N \mid q \rangle^{X'_i} +$$

$$+ \sum_{jk} \sum_{pqrs} C_{jp} C_{jq} C_{kr} C_{ks} (2 \langle pq \mid rs \rangle^{X_i} - \langle pr \mid qs \rangle^{X_i}) +$$

$$+ 4 \sum_j \sum_{pq} C_{jp}^{X_i} C_{jq} \langle q \mid h^N \mid q \rangle$$

$$+ 4 \sum_{jk} \sum_{pqrs} C_{jp}^{X_i} C_{jq} C_{kr} C_{ks} (2 \langle pq \mid rs \rangle - \langle pr \mid qs \rangle) \Big] \quad (7.39)$$

Dacă:

$$\sum_j C_{jp} C_{jq} = D_{pq}$$

atunci :

$$\sum_j \sum_{pq} C_{jp}C_{jq}\left[\langle p|h^{\mathrm{N}}|q\rangle + \sum_k \sum_{rs} C_{kr}C_{ks}\left(2\langle pq|rs\rangle - \langle pr|qs\rangle\right)\right] =$$

$$= \sum_{pq} D_{pq}\langle p|h^{\mathrm{F}}|q\rangle = \sum_{pq} D_{pq}h^{\mathrm{F}}_{pq}$$

şi dacă :

$$(h^{\mathrm{F}}_{pq})^{X'_i} \text{ reprezintă } \langle p|h^{\mathrm{N}}|q\rangle^{X'_i} + \sum_k \sum_{rs} C_{kr}C_{ks}\left(2\langle pq|rs\rangle^{X_i} - \langle pr|qs\rangle^{X_i}\right) \quad (7.40)$$

şi, ţinînd seama de (7.40), relaţia (7.39) poate fi formulată ca :

$$f_i(\mathrm{WFF}) = -\left\{\sum_{pq} D_{pq}\left[(h^{\mathrm{N}}_{pq})^{X'_i} + (h^{\mathrm{F}}_{pq})^{X'_i}\right] + 4\sum_j \sum_{pq} C^{X_i}_{jp}C_{jq}(h^{\mathrm{F}}_{pq})\right\} \quad (7.41)$$

Deoarece orbitalele moleculare ($\varphi_j$) sînt funcţii proprii ale operatorului Fock ($h^F$) şi ele sînt normalizate :

$$h^{\mathrm{F}}\varphi_j = \varepsilon_j\varphi_j$$

cu

$$\langle\varphi_j|\varphi_j\rangle = 1 \text{ sau } \sum_{pq} C_{jp}C_{jq}S_{pq} = 1.$$

Atunci :

$$\sum_j \sum_{pq} C^{X_i}_{jp}C_{jq}h^{\mathrm{F}}_{pq} = \sum_j \sum_{pq} \varepsilon_j C^{X_i}_{jp}C_{jq}S_{pq} \quad (7.42a)$$

şi

$$2\sum_{pq} C^{X_i}_{pq}C_{jq}S_{pq} + \sum_{pq} C_{jp}C_{jq}(S_{pq})^{X_i} = 0 \quad (7.42b)$$

unde

$$(S_{pq})^{X_i} = \left\langle \frac{\partial\chi_p}{\partial X_i}\middle|\chi_q\right\rangle + \left\langle\chi_p\middle|\frac{\partial\chi_q}{\partial X_i}\right\rangle$$

Astfel :

$$\sum_j \sum_{pq} C^{X_i}_{jp}C_{jq}h^{\mathrm{F}}_{pq} = -\frac{1}{2}\sum_j \sum_{pq} \varepsilon_j C_{jp}C_{jq}(S_{pq})^{X_i} \quad (7.43)$$

Introducînd (7.43) în (7.41) dispar termenii $C_{jp}^{\bullet i}$ în expresia lui $f_i$(WFF):

$$f_i(\text{WFF}) = -\sum_{pq} D_{pq}[(h_{pq}^{\text{N}})^{X_i'} + (h_{pq}^{\text{F}})^{X_i'}] + 2\sum_j \sum_{pq} \varepsilon_j C_{jp} C_{jq} (S_{pq})^{X_i}. \quad (7.44)$$

Expresia globală pentru forță devine

$$f_i = -\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}X_i} = -2\sum_{pq}[D_{pq}(h_{pq}^{\text{N}})^{X_i} - \sum_j \varepsilon_j C_{jp} C_{jq} (S_{pq})^{X_i}] -$$

$$-\sum_{pqrs} D_{pq} D_{rs} [2\langle pq \mid rs\rangle^{X_i} - \langle pr \mid qs\rangle^{X_i}] + \sum_{l \neq k} \frac{Z_l Z_k [X_j(l) - X_j(k)]}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_k|^3} \quad (7.45\text{a})$$

unde:

$$(h_{pq}^{\text{N}})^{X_i} = (h_{pq}^{\text{N}})^{X_i'} + \left\langle p \left| \frac{dh^{\text{N}}}{\mathrm{d}X_i} \right| q \right\rangle$$

sau:

$$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}X_i}\right) = \left\{2\sum_{pq}[D_{pq}(h_{pq}^{\text{N}})^{X_i} - \sum_j \varepsilon_j C_{jp} C_{jq} (S_{pq})^{X_i}] + \right.$$

$$\left. + \sum_{pqrs} \langle pq \mid rs\rangle^{X_i} [D_{pr} D_{qs} - 2D_{pq} D_{rs}]\right\} + \text{termenul pur nuclear.} \quad (7.45\text{b})$$

Dacă $N$ este numărul de nuclee, trebuie să calculăm $3N$ mărimi de forma $(\mathrm{d}E/\mathrm{d}X_i)$. Aceasta înseamnă că, înainte de calculul oricărui gradient, trebuie să calculăm $3N$ derivate de ordinul întîi ale integralelor corpului atomic $(h^{\text{N}})$, de acoperire $(S)$ și bielectronice $(\langle pq/rs\rangle)$. O expresie analitică pentru gradient poate fi găsită și în cadrul altor aproximații decît cea SCF [13].

#### 7.3.1.2. Obținerea analitică a derivatelor de ordinul al doilea

Forma analitică a derivatelor de ordinul al doilea se obține derivînd încă odată ecuația (7.45b) care definește vectorul-derivată de ordinul întîi:

$$H_{ij} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}X_j}\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}X_i}\right).$$

Efectuînd această derivare rezultă că [12, 14] :

$$H_{ij} = 2 \sum_{pq} [D_{pq}(h_{pq}^{\mathrm{N}})^{X_iX_j} + D_{pq}^{X_j}(h_{pq}^{\mathrm{N}})^{X_i} -$$

$$-(S_{pq})^{X_iX_j} \sum_{k} \varepsilon_k C_{kp} C_{kq} - (S_{pq})^{X_i} \sum_{k} C_{kq}(\varepsilon_k^{X_j} C_{kp} + 2\varepsilon_k C_{kq}^{X_j})] +$$

$$+ \sum_{pqrs} [\langle pq | rs \rangle^{X_iX_j} (2D_{pr}D_{qs} - D_{pq}D_{rs}) +$$

$$+ 2\langle pq | rs \rangle^{X_i} (2D_{pr}^{X_j} D_{qs} - D_{pq}^{X_j} D_{rs})] + \text{ contribuția internucleară,} \qquad (7.46)$$

unde :

$$D_{pq}^{X_i} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}X_i} \sum_k C_{kp} C_{kq} = \sum_k (C_{kp}^{X_i} C_{iq} + C_{kp} C_{kq}^{X_i})$$

Problema care rămîne de rezolvat este găsirea derivatelor coeficienților de dezvoltare, $C_{kp}$ în raport cu deplasările nucleelor. În general, dacă o moleculă este supusă unei mici perturbații mono-electronice caracterizată de un parametru λ, presupunem că pentru λ = 0, soluțiile ecuațiilor SCF sînt cunoscute [15] :

$$\mathbf{F}^{(0)}\mathbf{C}^{(0)} = \boldsymbol{\varepsilon}^{(0)}\mathbf{S}^{(0)}\mathbf{C}^{(0)} \qquad (7.47)$$

Condiția de ortonormare fiind :

$$\mathbf{C}^{(0)\prime}\mathbf{S}^{(0)}\mathbf{C}^{(0)} = \mathbf{E}$$

Pentru valori mici ale lui λ obținem corecții pentru $\mathbf{C}^{(0)}$. Soluția mai generală poate fi scrisă :

$$\mathbf{F}(\lambda)\mathbf{C}(\lambda) = \boldsymbol{\varepsilon}(\lambda)\mathbf{S}(\lambda)\mathbf{C}(\lambda) \qquad (7.48)$$

cu

$$\mathbf{C}(\lambda)'\mathbf{S}(\lambda)\mathbf{C}(\lambda) = \mathbf{E}$$

Folosind setul de bază molecular canonic în locul celui atomic, se găsește pentru ecuația precedentă o formă simplă

$$\boldsymbol{F}(\lambda)\mathbf{U}(\lambda) = \boldsymbol{\varepsilon}(\lambda)\mathbf{U}(\lambda) \qquad (7.49)$$

cu

$$\mathbf{U}(\lambda)'\mathbf{O}(\lambda)\mathbf{U}(\lambda) = \mathbf{E}$$

unde :

$$\boldsymbol{F}(\lambda) = \mathbf{C}^{(0)\prime}\boldsymbol{F}(\lambda)\mathbf{C}^{(0)}$$

$$\mathbf{O}(\lambda) = \mathbf{C}^{(0)\prime}\mathrm{S}(\lambda)\mathbf{C}^{(0)}$$

$$\mathbf{U}(\lambda) = [\mathbf{C}^{(0)}]^{-1}\mathbf{C}(\lambda).$$

Se dezvoltă matricele $\mathbf{F}(\lambda)$, $\mathbf{O}(\lambda)$, $\boldsymbol{\varepsilon}(\lambda)$ și $\mathbf{U}(\lambda)$ în serii Taylor după puterile lui $\lambda$ :

$$\boldsymbol{F}(\lambda) = \boldsymbol{F}^{(0)} + \lambda\boldsymbol{F}^{(1)} + \ldots$$

$$\mathbf{O}(\lambda) = \mathbf{E} + \lambda\mathbf{O}^{(1)} + \ldots$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\lambda) = \boldsymbol{\varepsilon}^{(0)} + \lambda\boldsymbol{\varepsilon}^{(1)} + \ldots$$

$$\mathbf{U}(\lambda) = \mathbf{U}^{(0)} + \lambda\mathbf{U}^{(1)} + \ldots \qquad (7.50)$$

unde $\mathbf{U}^{(0)}$ este matricea identitate a vectorilor proprii lui $\boldsymbol{F}^{(0)}$ deoarece acesta este diagonal. Înlocuind aceste dezvoltări și grupînd termenii după puterile lui $\lambda$, se obține

$$\boldsymbol{F}^{(0)}\mathbf{U}^{(0)} = \boldsymbol{\varepsilon}^{(0)}\mathbf{U}^{(0)} \qquad (7.51a)$$

$$(\boldsymbol{F}^{(0)} - \boldsymbol{\varepsilon}^{(0)})\mathbf{U}^{(1)} = [\boldsymbol{\varepsilon}^{(0)}\mathbf{O}^{(1)} - (\boldsymbol{F}^{(1)} - \boldsymbol{\varepsilon}^{(1)}]\mathbf{U}^{(0)} \qquad (7.51b)$$

Din prima ecuație, înmulțind la stînga cu $\mathbf{U}^{(0)\prime}$, se obține, pentru orice pereche $\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}$,

$$(\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)})\mathbf{U}_i^{(0)\prime}\mathbf{U}_j^{(1)} = \varepsilon_j^{(0)}\mathbf{U}_i^{(0)\prime}\mathbf{O}^{(1)}\mathbf{U}_j^{(0)} - \mathbf{U}_i^{(0)\prime}\boldsymbol{F}^{(1)}\mathbf{U}_j^{(0)} + \varepsilon_j^{(1)}\delta_{ij}$$

$$(7.52)$$

$$(\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)})U_{ij}^{(1)} = \varepsilon_j^{(0)}O_{ij}^{(1)} - \mathscr{F}_{ij}^{(1)} + \varepsilon_j^{(1)}\delta_{ij}$$

Se găsește :

$$U_{ij}^{(1)} = \frac{\varepsilon_j^{(0)}O_{ij}^{(1)} - \mathscr{F}_{ij}^{(1)}}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}} \quad \text{pentru } i \neq j \qquad (7.53a)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_j^{(1)} = \mathscr{F}_{ij}^{(1)} - \varepsilon_j^{(0)}O_{ij}^{(1)} \quad \text{pentru } i = j \qquad (7.53b)$$

Elementele $U_{jj}^{(1)}$ pot fi aflate din condițiile de ortonormare, în aproximația de ordinul întîi în $\lambda$ :

$$O_{ij}^{(1)} + U_i^{(1)\prime}U_j^{(0)} + U_i^{(0)\prime}U_j^{(1)} = 0$$

sau

$$O_{ij}^{(1)} + U_{ij}^{(1)\prime} + U_{ii}^{(1)} = 0 \qquad (7.54a)$$

De aceea :

$$U_{jj}^{(1)} = -\frac{1}{2} O_{jj}^{(1)} \qquad (7.54b)$$

De fapt într-un calcul perturbațional este suficient să calculăm numai elementele $U_{ij}^{(1)}$ între orbitalele ocupate și neocupate. În final, elementele de matrice de forma $\mathscr{F}_{ij}^{(1)}$ pot fi obținute în reprezentarea în care $F^{(0)}$ este diagonală, prin diferențierea lui $\mathscr{F}(\lambda)$ în raport cu $\lambda$ și calculînd valorile pentru $\lambda = 0$. Astfel, problema poate fi rezolvată iterativ. În final, termenii $C_{ip}^{X_i}$ se obțin din $C^{(0)}U^{(1)}$, deoarece

$$\mathbf{C}(\lambda) = \mathbf{C}^{(0)}\mathbf{U}(\lambda) \qquad (7.55)$$

### 7.3.2. Derivate numerice. Considerații generale

#### 7.3.2.1. Problema fitării

Să presupunem că vrem să aflăm derivatele unei funcții ($y$) în spațiul $k$-dimensional de coordonate $s$($\mathrm{s} = \{s_1 \ldots s_k\}$) pînă la ordinul $q$. Această funcție poate fi sau energia totală sau una dintre derivatele ei. Să presupunem de asemenea că nu putem calcula valoarea funcției în cîteva puncte ($m$) ale unui domeniu de interes $\mathscr{D}$ și că dispunem de o funcție tabelată. Pentru scopul de față este convenabil să căutăm o funcție analitică $\hat{y}(s)$ care să fiteze cît se poate de bine valorile calculate $y(s)$ în interiorul domeniului $\mathscr{D}$. Alegem o expresie de forma :

$$y(s) = b_0 + \sum_{i=1}^{l} b_i f_i(s), \qquad (7.56)$$

unde $\{f_i(s)\}$ este un set dat de funcții de dezvoltare și $\{\mathrm{b}_i\}$ este un set de coeficienți necunoscuți de dezvoltare. Punem condiția ca atît $\hat{y}(s)$ cît și derivatele ei pînă la ordinul $q$ să fie continue în domeniul $\mathscr{D}$. Mai mult, $\hat{y}(s)$ și cîteva din funcțiile $f_i(s)$ trebuie să fie de $q$ ori derivabile.

Problema care se pune este : „Dacă dispunem de $m$ valori ale lui $\hat{y}$, cum se găsesc $l$ coeficienți $b_i$, astfel încît $\hat{y}$ să fie, oriunde în domeniul $\mathscr{D}$, cît mai aproape de $y$".

Evident, această problemă se poate rezolva numai dacă $m$ este mai mare decît $l$. Trebuie de asemenea testată și acuratețea acestei fitări.

Pentru ușurința calculului, este convenabil să normalizăm cantitățile utilizate și de aceea se înlocuiesc $y$ și $f_i$ prin $Z$ și, respectiv, $\mathscr{F}_i$, astfel încît :

$$Z_j = \frac{y(s_j) - \langle y \rangle}{\sigma_y} \qquad (7.57a)$$

$$\mathscr{F}_i(j) = \frac{f_i(s_j) - \langle f_i \rangle}{\sigma_{f_i}} \quad \forall j = 1 \text{ la } m\,;\ i = 1 \text{ la } l \qquad (7.57b)$$

cu

$$\langle y\rangle = \frac{1}{m}\sum_j y(s_j)$$

$$\sigma_y^2 = \frac{1}{m}\sum_j [y(s_j) - \langle y\rangle]^2$$

$$\langle f_i\rangle = \frac{1}{m}\sum_j f_i(s_j)$$

$$\sigma_{f_i}^2 = \frac{1}{m}\sum_j [f_i(s_i) - \langle f_i\rangle]^2$$

Subliniem că $Z$ și $\mathscr{F}_i$ au valori medii egale cu zero și o deviație standard egală cu unitatea. Ecuația de fitare (7.56) devine

$$Z_j \simeq \hat{Z}_j = \sum_{i=1}^{l} \mathscr{B}_i \mathscr{F}_i(j) \tag{7.58}$$

Nu există nici un termen independent care să conducă la o valoare medie zero pentru $Z_j$.

Legătura între expresia nenormalizată (7.56) și cea normalizată (7.58) este dată de ecuațiile

$$b_i = \mathscr{B}_i \frac{\sigma_y}{\sigma_{f_i}} \tag{7.59a}$$

$$b_0 = \langle y\rangle - \sum_i \mathscr{B}_i \langle f_i\rangle \frac{\sigma_y}{\sigma_{f_i}} \tag{7.59b}$$

Este convenabil să utilizăm notația matriceală

$$\mathbf{Z} \simeq \hat{\mathbf{Z}} = \mathbf{F}'\boldsymbol{B} \tag{7.60}$$

$$\mathbf{Z} = \begin{pmatrix} Z_1 \\ \vdots \\ Z_m \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathbf{Z}} = \begin{pmatrix} \hat{Z}_1 \\ \vdots \\ \hat{Z}_m \end{pmatrix}, \quad = \mathbf{B}\begin{pmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_l \end{pmatrix}$$

și

$$\boldsymbol{F} = \begin{pmatrix} \mathscr{F}_1(1) & \cdots & \mathscr{F}_1(m) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathscr{F}_1(1) & \cdots & \mathscr{F}_l(m) \end{pmatrix}$$

Deoarece coeficienţii $\mathscr{B}$ sînt necunoscuţi, putem găsi numai o valoare estimativă ($\hat{\mathscr{B}}$) a lor, chiar dacă dispunem de un model corect de dezvoltare.

#### 7.3.2.2. Fitarea prin metoda celor mai mici pătrate

Pentru a evalua cît mai bine termenii $\hat{\mathscr{B}}_i$, se utilizează metoda celor mai mici pătrate (denumită şi aproximaţia Gauss). Coeficienţii $\hat{\boldsymbol{B}}$ se aleg astfel încît să minimizeze funcţia :

$$\boldsymbol{\varepsilon}^2 = (\mathbf{Z} - \hat{\mathbf{Z}})' \cdot \mathbf{W} \cdot (\mathbf{Z} - \hat{\mathbf{Z}}) \tag{7.61}$$

unde $\mathbf{W}$ este matricea diagonală pătrată $m \times m$ a factorilor de ponderare, care poate fi matricea unitate sau nu. Această matrice se introduce numai pentru a menţine generalitatea de care este nevoie pentru scopul propus. Din (7.60) şi (7.61) se poate scrie :

$$\varepsilon^2 = \boldsymbol{Z'WZ} + \hat{\boldsymbol{B}}'\boldsymbol{FWF}'\hat{\boldsymbol{B}} - \hat{\boldsymbol{B}}'\boldsymbol{FWZ} - \boldsymbol{Z'WF}'\hat{\boldsymbol{B}} = \varepsilon_0^2 + \hat{\boldsymbol{B}}'\boldsymbol{A}\hat{\boldsymbol{B}} - \hat{\boldsymbol{B}}'\mathbf{R} - \mathbf{R}'\hat{\boldsymbol{B}} \tag{7.62}$$

cu

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{FWF}'$$

şi

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{FWZ}$$

Condiţia de extremum pentru $\varepsilon^2$ conduce la :

$$\left(\frac{\partial \varepsilon^2}{\partial \mathscr{B}_i}\right) = 0 \quad \forall i = 1 \text{ la } l. \tag{7.63}$$

Atunci :

$$\boldsymbol{R} - \boldsymbol{A}\hat{\boldsymbol{B}} = 0$$

sau

$$\hat{\boldsymbol{B}} = \boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{R} = (\boldsymbol{FWF}')^{-1}\boldsymbol{FWZ} \tag{7.64a}$$

Pe baza relaţiei definită anterior, se poate scrie o expresie similară şi în funcţie de matricele nenormalizate. Astfel, cea mai bună estimare pentru $b$ ($\hat{b}$) în cadrul aproximaţiei Gauss este :

$$\hat{\mathbf{b}} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{R} = (\mathbf{FWF}')^{-1}(\mathbf{FWy}) \tag{7.64b}$$

unde **F**, denumită „matricea model", are forma :

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & & 1 \\ f_1(s_1) & f_1(s_2) & & f_1(s_m) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_l(s_1) & f_l(s_2) & & f_l(s_m) \end{pmatrix} = [\mathbf{f}(s_1)\mathbf{f}(s_2) \ldots \mathbf{f}(s_m)]$$

Matricea $\mathbf{A}^{-1}$ se numește și matricea de varianță-covarianță. O proprietate importantă a expresiei lui $\hat{b}$ este aceea de a fi un estimator direct al lui $b$ :

$$\mathscr{E}[\hat{\mathbf{b}}] = \mathscr{E}[(\mathbf{FWF}')^{-1}\mathbf{FWy}] = \mathscr{E}[(\mathbf{FWF}')^{-1}\mathbf{FWF}'\mathbf{b}] = \mathbf{b} \qquad (7.65)$$

#### 7.3.2.3. Adecvarea modelului : o evaluare a posteriori

După efectuarea regresiei, este interesant de verificat calitatea modelului utilizat.

Cînd $m$ (numărul de puncte) este mai mare decît $l$ (numărul de coeficienți) se poate estima adecvarea modelului de fitare pe baza unui test Fischer. Acest test permite compararea a două varianțe. Dacă $\sigma_y^2$ este varianța valorii funcției și $\sigma_{rez}^2$ este varianța reziduală :

$$\sigma_y^2 = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^{m} (y_i - \langle y \rangle)^2$$

$$\sigma_{rez}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^{m} (y_j - \hat{y}_j)^2$$

atunci :

$$f = \frac{\sigma_y^2}{\sigma_{rez}^2}. \qquad (7.66)$$

Acceptăm modelul la nivelul de încredere $p$ dacă :

$$f \geqslant F_p(m; m-1)$$

unde $F_p$ este valoarea Fischer tabelată cu $m$ și $m-1$ grade de libertate. Coeficientul de regresie multiplă $\rho^*$ este de asemenea utilizat pentru a evalua cantitativ concordanța între model și realitate :

$$\rho^* = \left(1 - \frac{1}{f}\right)^{1/2} \qquad (7.67)$$

Dacă un model reproduce cît se poate de bine valorile corecte $y(s)$, atunci $\sigma^2_{rez} = 0$ şi $\rho^*$ tinde către unitate. Cu toate acestea, $\rho^*$ poate fi utilizat numai ca o măsură a corectitudinii fitării şi nu reprezintă niciodată un criteriu al acurateţei de interpolare a funcţiei analitice în nici un punct al domeniului experimental. A posteriori, modul cel mai bun de a verifica modelul de reprezentare este acela de a folosi un set de $m'$ puncte de testare. Aceste puncte pot fi absolut întîmplătoare sau alese în jurul punctului de interes. Definind varianţa reproductibilităţii $\rho^2_{repr.}$ ca varianţa între valorile funcţiei estimate şi exacte la punctele de testare, se utilizează din nou testul lui Fischer :

$$f' = \frac{\sigma_y^2}{\sigma^2_{repr}} > F_p(m\,;\ m') \tag{7.68}$$

sau un coeficient de reproductibilitate $(\theta)$ :

$$\theta = \sqrt{\left(1 - \frac{m'}{m}\frac{1}{f'}\right)} \tag{7.69}$$

care trebuie să tindă către unitate pentru un model adecvat în sens de interpolare.

#### 7.3.2.4. Adecvarea modelului : o cunoaştere a priori

Proprietăţile de interpolare şi calitatea derivatelor succesive sînt în strînsă legătură cu gradul de precizie al estimatorilor $\hat{\mathbf{b}}$. Matricea de varianţă-covarianţă furnizează aceste informaţii :

$$\text{var}\,(\hat{b}) = \mathscr{E}[(\mathbf{b} - \mathbf{b})(\hat{\mathbf{b}} - \mathbf{b})'] =$$

$$= \mathscr{E}[(\mathbf{FWF}')^{-1}(\mathbf{FWF}')(\hat{\mathbf{b}} - \mathbf{b})(\hat{\mathbf{b}} - \mathbf{b})'(\mathbf{FWF}')(\mathbf{FWF}')^{-1}] =$$

$$= (\mathbf{FWF}')^{-1}\mathbf{FW}\mathscr{E}[(\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y})(\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y})']\mathbf{WF}'(\mathbf{FWF}')^{-1} \tag{7.70}$$

Presupunînd independenţa erorilor se poate scrie :

$$\mathscr{E}[(\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y})(\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y})'] = \mathbf{W}^{-1}\sigma^2_{er} \tag{7.71}$$

unde $\sigma^2_{er}$ reprezintă varianţa erorii (asupra lui $y$) şi $\mathbf{W}^{-1}$ este o matrice de ponderare $m \times m$. În consecinţă, matricea de varianţă-covarianţă devine :

$$\mathscr{E}[(\hat{\mathbf{b}} - \mathbf{b})(\hat{\mathbf{b}} - \mathbf{b})'] = (\mathbf{FWF}')^{-1}\sigma^2_{er} = \mathbf{A}^{-1}\sigma^2_{er} \tag{7.72}$$

Aceasta înseamnă că precizia coeficienţilor de regresie depinde numai de programul experimental (care determină matricea modelului) sau că distribuţia punctelor în spaţiul $k$-dimensional de coordonate nu este în-

tîmplătoare, ci trebuie aleasă astfel încît să îmbunătăţească matricea de varianţă-covarianţă. Termenul de *program sau design experimental* este utilizat pentru a descrie setul de puncte care îndeplinesc această condiţie [16].

Să rezumăm acum principalele condiţii privind structura matricei de varianţă-covarianţă [17]. Pentru a estima cei mai buni coeficienţi de regresie, determinantul matricei **A** trebuie maximizat (condiţia de $D$-optim). Măsurarea unei astfel de proprietăţi poate fi făcută prin compararea determinanţilor matricei momentelor (**M**, care nu depinde de numărul de puncte ($m$)) :

$$\mathbf{M} = \frac{1}{m}\mathbf{A}, \tag{7.73}$$

sau, utilizînd $D$-eficienţa :

$$D = 100\left\langle\frac{\det(\mathbf{M})\ \text{pentru programul curent}}{\det(\mathbf{M})\ \text{pentru programul cel mai bun}}\right\rangle^{1/r} \tag{7.74}$$

unde $r$ este rangul matricei **M**. În plus, designul nostru nu trebuie să conţină un număr excesiv de mare de puncte experimentale ; aceasta se măsoară prin $R$-eficienţa :

$$R = 100\,\frac{\text{numărul de puncte de calculat}}{\text{numărul de coeficienţi de regresie}} = 100\,\frac{m}{l} \tag{7.75}$$

sau pentru un model polinomial $k$-dimensional, de ordinul $q$ :

$$R = \frac{100\,m}{\binom{k+q}{q}} = \frac{100\,mq!k!}{(k+q)!} \tag{7.76}$$

Este de asemenea convenabilă estimarea independentă a tuturor coeficienţilor. Această condiţie este respectată ori de cîte ori matricea de varianţă-covarianţă este diagonală. Funcţia de varianţă în fiecare punct al domeniului experimental, trebuie să fie constantă la o distanţă constantă de originea programului ; astfel de programe se numesc rotabile. Dacă se scrie varianţa funcţiei în orice punct **s** :

$$\text{var}\,[\hat{\mathbf{y}}(\mathbf{s})] = \mathbf{f}(s)\cdot(\mathbf{FWF}')^{-1}\cdot\mathbf{f}'(s) \tag{7.77}$$

programul este denumit rotabil dacă această funcţie depinde numai de distanţa de la centrul planului.

Toate aceste condiţii nu pot fi îndeplinite simultan şi de aceea este necesar să găsim un compromis în funcţie de tipul de informaţie căutat [6].

Dacă $E(s)$ este energia totală, soluția ecuației lui Schrödinger independentă de timp în aproximația Born-Oppenheimer pentru un sistem molecular este caracterizată printr-un set de coordonate interne $\mathbf{s}(\mathbf{s} = \{s_1 \ldots s_k\})$. Presupunem că regiunea de interes imediat ($\mathscr{D}$), centrată într-un punct de coordonate $\mathbf{s}_0$, poate fi în mod corect fitată printr-o dezvoltare polinomială pînă la ordinul $q$. Ecuația de regresie dată anterior (7.56) :

$$y(s) \simeq \hat{y}(s) = b_0 + \sum_i b_i f_i(s)$$

devine :

$$E(\mathbf{S}) \simeq \hat{E}(\mathbf{S}) = b_0 + \sum_{i=1}^{k} b_i S_i + \sum_{i \leqslant j}^{k} b_{ij} S_i S_j + \sum_{i \leqslant j \leqslant k}^{k} b_{ijk} S_i S_j S_k \ldots \quad (7.78)$$

unde $\mathbf{S}$ reprezintă coordonata de deplasare internă : $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$ (vezi ec. (7.16)). În notație matriceală se obține :

$$\hat{E} = \mathbf{S}^{[0,q]'} \hat{\mathbf{b}}^{[0,q]} \quad (7.79)$$

unde $\mathbf{S}^{[0,q]'}$ și $\hat{\mathbf{b}}^{[0,q]}$ sînt vectorii coloană ai termenilor cu ordinul în domeniul $[0, q]$ :

$$\mathbf{S}^{[0,q]'} = (1, S_1 \ldots S_k, S_1^2 \ldots S_k^2, S_2 S_1 \ldots S_k S_{k-1}, \ldots)$$

$$\hat{\mathbf{b}}^{[0,q]'} = (b_0, b_1 \ldots b_k, b_{11} \ldots b_{kk}, b_{21} \ldots b_{kk-1}, \ldots)$$

Diferențiind această ecuație în raport cu oricare coordonată internă se obține :

$$\left(\frac{\mathrm{d}\hat{E}}{\mathrm{d}S_i}\right)_S = \hat{g}_i(S) = \left(\frac{\mathrm{d}\mathbf{S}^{[1,q]}}{\mathrm{d}S_i}\right)_S' \hat{\mathbf{b}}^{[1,q]} \quad (7.80)$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\hat{E}}{\mathrm{d}S_i \mathrm{d}S_j}\right)_S = \hat{H}_{ij}(S) = \left(\frac{\mathrm{d}^2\mathbf{S}^{[2,q]}}{\mathrm{d}S_i \mathrm{d}S_j}\right)_S' \hat{\mathbf{b}}^{[2,q]} \quad (7.81)$$

Aceasta arată că coeficienții de regresie măsoară derivatele succesive în punctul central ($\mathbf{s}_0$) în domeniul ($\mathscr{D}$) :

$$\hat{E}(0) = \hat{b}_0 \quad (7.82a)$$

$$\hat{\mathbf{g}}(0) = \hat{\mathbf{b}}^{[1,1]} = \begin{pmatrix} \hat{b}_1 \\ \vdots \\ \hat{b}_k \end{pmatrix} \quad (7.82b)$$

$$\hat{\mathbf{H}}(0) = \begin{pmatrix} 2\hat{b}_{11} & \cdots & \hat{b}_{1k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{b}_{k1} & \cdots & 2\hat{b}_{kk} \end{pmatrix} \quad (7.82c)$$

Estimarea vectorului **b** necesită numai cunoașterea energiei ($E$) sau a derivatelor ei (**g** sau **H**) în $m$ puncte diferite din spațiul de coordonate din jurul lui $s_0$. Soluția obținută prin metoda celor mai mici pătrate are forma (vezi ec. (7.64)):

Pentru energie [6], [17]:

$$\mathbf{b}^{[0,q]} = (\mathbf{F}^{[0,q]}\mathbf{F}^{[0,q]'})^{-1}\mathbf{F}^{[0,q]}\mathbf{E} \tag{7.83}$$

Pentru gradient [18]:

$$\mathbf{b}^{[1,q]} = (\mathbf{F}^{[1,q]}\mathbf{F}^{[1,q]'})^{-1}\mathbf{F}^{[1,q]}\mathbf{g} \tag{7.84}$$

Pentru matricea constantelor de forță:

$$\mathbf{b}^{[2,q]} = (\mathbf{F}^{[2,q]}\mathbf{F}^{[2,q]'})^{-1}\mathbf{F}^{[2,q]}\mathbf{H} \tag{7.85}$$

unde:

$$\mathbf{F}^{[i,q]} = [\mathbf{S}(1)^{[i,q]}, \mathbf{S}(2)^{[i,q]}, \ldots, \mathbf{S}(m)^{[i,q]}]$$

$\mathbf{S}(j)^{[i,q]}$ fiind vectorul coloană $\mathbf{S}^{[i,q]}$ pentru punctul $j$.

Formulele de regresie (7.83) — (7.85) arată că ori de cîte ori se poate găsi o funcție ($p = 0$) sau derivatele ei pînă la ordinul $p$, există posibilitatea de a obține, printr-un procedeu numeric, următoarele derivate pînă la ordinul $q$ ($q > p$). Pasul următor constă în a găsi distribuția punctelor în jurul punctului central care conduce la cea mai bună estimare posibilă pentru $\mathbf{b}^{[p,q]}$. Tehnica modelării experimentale îndeplinește aceste cerințe pentru cîteva valori $q$ mai mari decît $p$ cu 1, 2 sau 3 unități.

### 7.3.3. Programarea experimentului

Un „program experimental de ordinul $r$" este modelul adecvat pentru o regresie de ordinul $q$ asupra unei funcții diferențiate de $p$ ori, dacă $r = q - p$.

Programele experimentale clasice sînt cunoscute sub denumirea de „programe echiradiale". Se consideră că aceste modele sînt construite dintr-un număr de seturi de puncte componente, fiecare set avînd toate punctele echidistante față de origine. Pentru un program experimental de ordinul întîi este nevoie de un singur set de puncte echiradiale, pentru un program de ordinul doi sînt necesare cel puțin două seturi de punte echiradiale, deoarece un singur set produce o singularitate în matricea **A**.

Pentru ca discuția noastră să devină independentă de dimensiuni, definim o matrice experimentală adimensională **X**. Fiecare coloană a

lui **X** corespunde vectorului coordonată adimensională $\mathbf{d}(j)$ al unui punct :

$$\mathbf{X} = \{\mathbf{d}(1) \ldots \mathbf{d}(j) \ldots \mathbf{d}(m)\} = \{d_i(j)\} \tag{7.86}$$

Dacă punctul central al modelului este punctul $\mathbf{s}_0$ de coordonată $\mathbf{S} = 0$ și dacă mărimea pasului după fiecare direcție din spațiu este dată de vectorul $\Delta$ de $k$ componente, atunci coordonata $i$ a punctului $j$ din modelul considerat este dată de relația :

$$\dot{S}_i(j) = 0 + \Delta_i d_i(j) \tag{7.87a}$$

sau, din ecuația (7.16) :

$$s_i(j) = s_i(0) + \Delta_i d_i(j) \tag{7.87b}$$

#### 7.3.3.1. Modele experimentale de ordinul întîi

*Modelul simplex*

În spațiul de coordonate $k$-dimensional, cel mai simplu program experimental poate fi reprezentat geometric printr-un „simplex" [19], care conține $k + 1$ vîrfuri, echidistante între ele, pe o sferă.

Pentru $k = 2$, acesta este un triunghi echilateral.

Pentru $k = 3$, acesta este un tetraedru regulat.

Pentru $k \geqslant 4$, acesta este un poliedru regulat.

Din motive practice este convenabil să adăugăm și un punct central la modelul original simplex. Acest model capătă atunci forma :

$$\mathbf{X} = \{\mathbf{d}(1) \ldots \mathbf{d}(k+2)\} = \{d_i(j)\} =$$

$$= \begin{pmatrix} x_1 & -x_1 & 0 & \ldots & 0 & \ldots & 0 & 0 \\ x_2 & x_2 & -2x_2 & \ldots & 0 & \ldots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & \vdots \\ x_j & x_j & x_j & \ldots & -jx_j & \ldots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & \vdots \\ x_k & x_k & x_k & \ldots & x_k & \ldots & -kx_k & 0 \end{pmatrix} \tag{7.88}$$

cu

$$x_j = \{2j(j+1)\}^{-1/2} \text{ pentru } 1 \leqslant j \leqslant k.$$

El conține $k + 2$ vîrfuri ($m = k + 2$), distanțele între fiecare vîrf fiind egale cu unitatea. În figura 7.11 se ilustrează aceasta pentru un simplex tridimensional centrat. Matricea de varianță-covarianță corespunzătoare are o formă diagonală. O astfel de matrice se numește ortogonală pentru că fiecare coeficient de regresie este estimat independent de ceilalți. Această

structură maximizează determinantul lui $\mathbf{A}$. Într-o astfel de situație R-eficiența este de asemenea optimă, datorită faptului că modelul simplex este cel mai mic care poate fi construit.

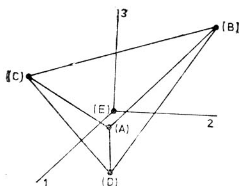



Fig. 7.11. — Simplex-ul tridimensional.

$$X = \begin{pmatrix} 0.500 & -0.500 & 0.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.289 & 0.289 & -0.577 & 0.0 & 0.0 \\ 0.204 & 0.204 & 0.204 & -0.612 & 0.0 \\ (A) & (B) & (C) & (D) & (E) \end{pmatrix}$$

Coeficienții de regresie vor fi :

Pentru regresia efectuată asupra energiilor :

$$b_0 = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^{m} E(s_j), \qquad (7.89a)$$

$$b_j = \frac{2x_i}{\Delta_i} \left[ \sum_{j=1}^{i} E(s_j) - iE(s_{i+1}) \right]. \qquad (7.89b)$$

Pentru regresia efectuată asupra gradientului [18] :

$$b_i = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^{m} g_i(s_j) \qquad (7.90a)$$

$$b_{ii} = \frac{x_i}{\Delta_i} \left[ \sum_{j=1}^{i} g_i(s_j) - ig_i(s_{i+1}) \right] \qquad (7.90b)$$

$$b_{il} = \frac{2}{\Delta_i^2 + \Delta_l^2} \left\{ x_l \Delta_l \left[ \sum_{j=1}^{l} g_i(s_j) - lg_i(s_{l+1}) \right] + x_i \Delta_i \left[ \sum_{j=1}^{i} g_l(s_j) - ig_l(s_{i+1}) \right] \right\}. \qquad (7.90c)$$

Același tip de ecuații pot fi deduse și pentru regresia în raport cu matricea derivatelor de ordinul al doilea.

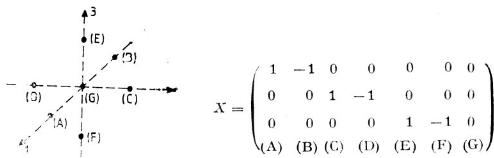
*Modelul în cruce*

Acest model este construit dintr-un punct central și o dispunere în cruce a celorlalte puncte în spațiul $k$-dimensional de coordonate (fig. 7.12).

Toate vîrfurile sînt egal distanțate de centru, modelul total conține $2k+1$ puncte $(m = 2k+1)$ și are următoarea formă adimensională :

$$X = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \qquad (7.91)$$

Matricea corespunzătoare de varianță-covarianță își menține forma diagonală. Comparativ cu simplex-ul, ordinul determinantului matricei momentelor este redus de la $2(k+2)^k$ la $[2/(2k+1)]^k$ pentru o regresie în raport cu energia. $R$-eficiența este de asemenea mai scăzută :




$$X = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ (A) & (B) & (C) & (D) & (E) & (F) & (G) \end{pmatrix}$$

Fig. 7.12. — Modelul tridimensional în cruce.

Coeficienții de regresie corespunzători fitării pentru energie și gradient sînt :

Pentru energie :

$$b_0 = \frac{1}{m} \sum_j E(s_j) \qquad (7.92a)$$

$$b_i = \frac{1}{2\Delta_i^2} [E(s_{2i-1}) - E(s_{2i})] \qquad (7.92b)$$

Pentru gradient :

$$b_i = \frac{1}{m} \sum_j g_i(s_j) \qquad (7.93a)$$

$$b_{ii} = \frac{1}{4\Delta_i^2} g_i(s_{2i-1}) - g_i(s_{2i}) \qquad (7.93b)$$

$$b_{il} = \frac{1}{2(\Delta_i^2 + \Delta_l^2)} \{\Delta_l [g_i(s_{2l-1}) - g_i(s_{2l})] + \Delta_i [g_l(s_{2i-1}) - g_l(s_{2i})]\}, \qquad (7.93c)$$

Din experiența noastră [18] rezultă că un astfel de model de secțiune oferă posibilitatea unor estimări mai corecte pentru regresiile în raport cu gradientul, comparativ cu modelul simplex.

#### 7.3.3.2. Modele experimentale de ordinul al doilea

*Programul compus*

Box și Hunter [16, 17] propun utilizarea unor programe compuse de ordinul doi. Într-un spațiu $k$-dimensional se poate construi un astfel de model prin combinarea următoarelor figuri geometrice :

(a) $m_0$, punctele centrale ($m_0 \geqslant 1$) ;

(b) $m_1 = 2^k$ puncte dispuse în vîrfurile unui pătrat ($k = 2$), unui cub ($k = 3$) sau unui hipercub ($k \geqslant 4$) sau o fracțiune din el cu $m_1 = 2^{k-p}$. Ultima parte a programului este denumită și factorial ($p = 0$) sau „replică fracțională" ($p > 0$) a programului factorial ;

(c) $m_2 = 2k$ puncte în vîrfurile unei cruci ($k = 2$) sau cruci cu mai multe ($k \geqslant 3$) brațe.

În figura 7.13 se prezintă programul compus într-un spațiu tridimensional. Numărul total de vîrfuri este :

$$m = m_0 + m_1 + m_2 \tag{7.94}$$

$$X = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & \alpha & -\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & \alpha & -\alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha & -\alpha \end{pmatrix}$$

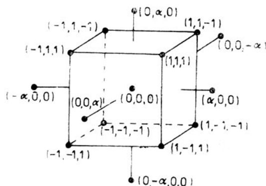



Fig. 7.13. — Programul tridimensional compus. Reprodusă cu acordul editurii John Wiley and Sons, Inc., New York.

Acest tip de programe satisface condiția de eficiență $D$ [6]. Dacă se utilizează programe complete ($p = 0$), $R$-eficiența scade rapid odată cu creștererea lui $k$. Totuși „replicile fracționale" $(1/2)^p$ din programul factorial $2^k$ reduc în mod semnificativ numărul de puncte experimentale [6, 20].

În primul rînd se construiește un program factorial $2^{k-p}$, care furnizează valori pentru factori de la 1 la $k - p$. De exemplu, pentru $k = 3$ și $p = 1$ :

$$\begin{bmatrix} +1 & +1 \\ -1 & +1 \\ +1 & -1 \\ -1 & -1 \end{bmatrix}$$

Partea care lipsește din această matrice (coloanele $p - k + 1$ pînă la $k$), și care dă nivelele pentru ceilalți factori, se obține prin multiplicarea termen cu termen a primelor coloane. În exemplul nostru coloana 3 este egală cu produsul coloanelor 1 și 2 și replica fracțională 1/2 a programului factorial $2^3$ este :

$$X = \begin{bmatrix} +1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & -1 \\ +1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & +1 \end{bmatrix}$$

Se poate scrie $3 = 1 \circ 2$ (denumit ,,contrast") sau $I = 1 \circ 2 \circ 3$ (denumit ,,generator independent", $I$ fiind vectorul unitate).

Deoarece s-a impus condiția pentru coeficienții de regresie estimați de a fi independenți unul de altul, unii generatori nu sînt posibili. Analiza matricii respective arată că generatorii trebuie să conțină minimum cinci termeni [6, 21]. Din acest motiv prima replică fracțională începe pentru $k = 5$ cu contrastul $5 = 1 \circ 2 \circ 3 \circ 4$, iar pentru $k = 6$ este permis un singur contrast : $6 = 1 \circ 2 \circ 3 \circ 4 \circ 5$. Astfel coeficienții sînt influențați numai de termeni de un ordin mai mare ca doi. În acest tip de program rămîne un grad de libertate ($\alpha$ în figura 7.13) pentru a satisface condițiile de ortogonalitate și rotabilitate [6, 17, 22].

Practic, pentru regresia asupra energiilor [6], se utilizează pentru $\alpha$ [17] :

$$\alpha_R = 2^{(k-p)/4} \tag{7.95}$$

care este valoarea rotabilă. Dacă punctul central este replicat de $m_0$ ori, $m_0$ fiind cel mai apropiat întreg :

$$m_0 \simeq 4(1 + 2^{(k-p)/2}) - 2k \tag{7.96}$$

planul devine cvasiortogonal. În matricea $\mathbf{A}^{-1}$ vor rămîne numai următori termeni de covarianță [23] :

$$\text{cov } (b_0, b_{ii}) \neq 0$$

Pentru regresiile asupra gradientului se cunosc cîteva modalități de a construi un program cvasiortogonal [18], cu scopul de a alege o valoare pentru $\alpha$ :

Prima modalitate este aceea în care crucea dispare :

$$\alpha = 0 \text{ și } m_3 = 0$$

A doua dacă :

$$\alpha = \left[ \frac{\sqrt{(m m_1)} - m_1}{2} \right]^{1/2} \tag{7.97}$$

În acest mod se poate construi progresiv programul de regresie. Se poate pleca de la programe de ordinul întîi, care pot fi ulterior îmbunătățite pînă la nivelul celor de ordinul al doilea prin adăugarea programului factorial. Invers, se poate pleca de la o replică fracțională a unui program factorial și apoi completa prin scăderea valorii $p$ și adăugarea în final a crucii cu valoarea potrivită pentru $\alpha$ [18].

*Programul Doehlert*

Un alt tip de program ce poate fi utilizat este programul Doehlert [24]. Figura de bază este un simplex cu $k+1$ vîrfuri care generează prin rotaţie un hiperpoliedru cu $k(k+1)+1$ vîrfuri. În figura 7.14 se prezintă un program Doehlert bidimensional. Acest program este mai puţin eficient în sensul $D$-optimalităţii dar prezintă o $R$-eficienţă mai bună.

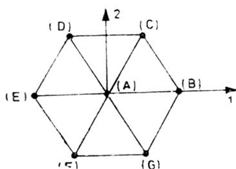



Fig. 7.14. — Programul Doehlert bidimensional.

#### 7.3.3.3. Modele experimentale de ordinul trei

Se pot utiliza şi programe experimentale de ordinul trei însă ele depăşesc cadrul lucrării de faţă. Informaţii suplimentare se pot găsi în literatura de specialitate [25].

#### 7.3.3.4. Un exemplu de programare a experimentului

Considerăm ca exemplu molecula de apă, caracterizată prin trei parametri interni: două distanţe OH ($d_1$ şi $d_2$ în Å) şi unghiul HOH ($\theta$ în radiani). Programul compus complet tridimensional se construieşte cu ajutorul matricei $X$ dată în figura 7.13. Energiile provin dintr-un calcul *ab initio* la nivelul 6—31G. Centrul programului compus este:

$$S(0)' = (0{,}95 \text{ Å},\ 0{,}95 \text{ Å},\ 1{,}947 \text{ rad})$$

Intervalul fiecărei variabile este:

$$\Delta' = (0{,}01 \text{ Å},\ 0{,}01 \text{ Å},\ 0{,}0087 \text{ rad})$$

S-au efectuat 15 calcule *ab initio* conform ecuaţiei (7.87b) şi cu ajutorul ecuaţiei (7.64) s-au găsit coeficienţii de regresie:

$$b_0 = -73{,}59343 \text{ u.a.}$$

$$b_1 = b_2 = -2{,}0744 \text{ u.a. Å}^{-1}$$

$$b_3 = -0{,}4333 \text{ u.a. rad}^{-1}$$

$$b_{11} = b_{22} = 1{,}0578 \text{ u.a. Å}^{-2}$$

$$b_{33} = 0{,}0846 \text{ u.a. rad}^{-2}$$

$$b_{12} = -0{,}0436 \text{ u.a. Å}^{-2}$$

$$b_{13} = b_{23} = 0{,}0547 \text{ u.a. (Å rad)}^{-1}$$

cu o varianță reziduală de $(6{,}7 \times 10^{-6})^2$ u.a; deoarece varianța energiei este $(9{,}5 \times 10^{-5})^2$ u.a, testul Fischer conduce la valoarea 195,7 și coeficientul de regresie multiplă este 0,9974.

### 7.3.4. Alte tipuri de derivate numerice de ordinul al doilea

Dacă dispunem numai de vectorul — primă derivată (gradient) ($\mathbf{g}$) obținut prin calcul analitic, este întotdeauna posibilă construirea progresivă a unei estimări a matricei derivatei de ordinul doi ($\mathbf{H}$), prin metoda descrisă de Fletcher și Powell [26]. Dacă $\rho$ este deplasarea în raport cu punctul curent ($\mathbf{O}$) în căutarea direcției $\sigma$ din spațiul $k$-dimensional de coordonate care minimizează energia :

$$\boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{\lambda\sigma} \tag{7.98}$$

Dacă $y$ este diferența între gradientul în punctul curent $\mathbf{O}$ și punctul $\mathbf{O} + \rho$ :

$$\mathbf{y} = \mathbf{g}(\mathbf{O} + \rho) - \mathbf{g}(\mathbf{O}) \tag{7.99}$$

atunci :

$$\mathbf{H}_{O+\rho}^{-1} = \mathbf{H}_O^{-1} + \mathbf{A} + \mathbf{B} \tag{7.100}$$

unde :

$$\mathbf{A} = \frac{\boldsymbol{\rho\rho}'}{\boldsymbol{\rho}'\mathbf{y}} \qquad \text{și} \qquad \mathbf{B} = \frac{(\mathbf{H}_O^{-1}\mathbf{y})(\mathbf{H}_O^{-1}\mathbf{y})'}{\mathbf{y}'\mathbf{H}^{-1}\mathbf{y}}$$

Pentru început se presupune o formă diagonală pentru $\mathbf{H}$ (adică matricea unitate : $\mathbf{H} = \mathbf{E}$). Acest procedeu poate fi considerat interesant pentru căutarea unui punct staționar, dar nu conduce la o matrice a constantelor de forță corectă. Aceasta se datorește în principal faptului că în matricea $\mathbf{H}$ sînt cumulate atît informația bună, cît și cea proastă, care nu poate fi înlăturată.

Pentru a îmbunătăți algoritmul precedent, trebuie plecat de la o primă evaluare mai corectă. Cea mai bună modalitate este de a utiliza o tratare simplă, cuplată cu o regresie asupra gradientului. Mai simplu, dacă dispunem de vectorii gradient calculați în $k$ puncte diferite și corelate neliniar, $\mathbf{g}$ și $\mathbf{H}$ fiind corelate prin ecuația

$$\mathbf{g}(S) = \mathbf{g}_0 + \mathbf{H}_O\mathbf{S} \tag{7.101}$$

se poate deduce că

$$\{[\mathbf{g}(S_1) \,|\, \mathbf{g}(S_2) \,|\, \ldots \,|\, \mathbf{g}(S_k)] - \mathbf{g}_0\}(\mathbf{S}_1 \,|\, \mathbf{S}_2 \,|\, \ldots \,|\, \mathbf{S}_k)^{-1} = \mathbf{H}_O \tag{7.102}$$

Acest procedeu conduce în practică la o matrice $\mathbf{H}_O$ nesimetrică. Evaluarea inițială devine :

$$\frac{1}{2}(\mathbf{H}_O + \mathbf{H}_O') \text{ în loc de } \mathbf{H}_O. \tag{7.103}$$

Remarcăm de asemenea că ecuația (7.102) poate fi rezolvată numai dacă se utilizează un set de $k$ puncte liniar independente.

## 7.4. Căutarea punctelor staționare

### 7.4.1. Considerații generale

Căutarea punctelor staționare pe o suprafață de răspuns este o problemă importantă a cercetării operaționale. Căutarea trebuie să fie rapidă, economică și să conducă în mod cert la punctul corect.

Pentru un minim, evaluarea funcției ($E$) furnizează, a priori, suficientă informație, și se caută un punct $\mathbf{s}(m)$ astfel încît :

$$E_m = \min_R \{E(s)\} \tag{7.104}$$

unde $s$ reprezintă vectorul coordonatelor interne (ec. (7.14)). Totuși sînt necesare informații asupra derivatelor pentru a fi ghidați în căutare. Pentru găsirea unui minimax este necesară evaluarea vectorului derivatelor de ordinul întîi ($\mathbf{g}$ în ecuația (7.15b)) (cu excepția cazului în care cunoaștem *a priori* direcția suprafeței care corespunde unei curburi negative, dar o astfel de situație este foarte puțin probabilă). Cu ajutorul derivatelor de ordinul întîi căutăm un $\mathbf{s}^{\neq}$ astfel încît [27] :

$$\gamma_{\neq} = \{\mathbf{g}'_{\neq}\mathbf{g}_{\neq}\}^{1/2} = 0 \tag{7.105}$$

Dacă se impune o garanție privind tipul de punct staționar obținut și calitatea căutării, este necesară în toate cazurile matricea derivatelor de ordinul doi ($\mathbf{H}$ în ec. (7.15c)) după cum s-a arătat anterior în ecuația (7.23) și (7.24).

### 7.4.2. Căutarea aleatoare

Cel mai simplu mod, dar nu și cel mai eficient, este căutarea aleatoare. În primul rînd se definește ($R$)-domeniul de cercetat în spațiul $k$-dimensional de coordonate interne prin :

$$[\mathbf{s}_i(\text{min}),\ \mathbf{s}_i(\text{max})] \qquad \text{pentru } 1 \leqslant i \leqslant k. \tag{7.106}$$

Un astfel de domeniu corespunde unui hipercub. Utilizînd o serie de numere aleatoare uniform distribuite între 0 și 1 (vezi fig. 7.15) ($\xi_\alpha$, pentru $\alpha = 1,2,\ldots,\infty$), se poate alege orice punct particular în domeniul de căutare cu o probabilitate egală,

$$\mathbf{s}_i(\alpha) = \mathbf{s}_i(\text{min}) + \xi_{\alpha,i}[\mathbf{s}_i(\text{max}) - \mathbf{s}_i(\text{min})]. \tag{7.107}$$

Considerăm punct staționar, punctul care are cea mai bună energie sau norma gradientului cea mai apropiată de zero :

$$\hat{E}(\text{min}) = \min_\alpha \{E(\mathbf{s}_\alpha)\} \text{ pentru minimum}$$

sau

$$\hat{\gamma}(s^{\neq}) = \min_{\alpha}\{\gamma(s_\alpha)\} \text{ pentru minimum sau minimax.}$$

Există desigur și metode mai economice, dar aceasta poate da o foarte bună imagine a poziției pentru un algoritm rapid.

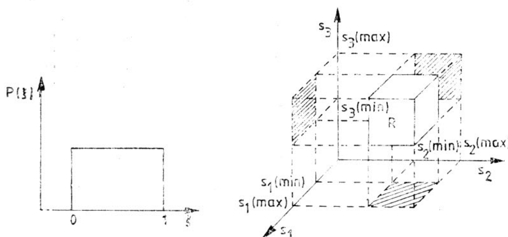



Fig. 7.15 — Funcția de densitate ξ ($P(\xi) = \mathrm{d}n(\xi)/\mathrm{d}\xi$) și domeniul de cercetare tridimensional $R$.

Volumul de muncă necesar este proporțional cu domeniul de căutare $R(V = \Pi_i[s_i(\max) - s_i(\min)])$ și invers proporțional cu precizia necesară ($v$). Dacă împărțim domeniul $R$ în celule elementare de volum $v$, probabilitatea de a plasa un punct oarecare într-o celulă dată este dată de

$$p = \frac{v}{V} \tag{7.108}$$

Această relație este valabilă atîta timp cît folosim o distribuție uniformă. Probabilitatea de a găsi cel puțin un punct după $m$ încercări în celula notată cu $\neq$ (centrată în punctul staționar de interes) este :

$$P(\neq) = \sum_{i=1}^{m} \binom{m}{i} p^i(1-p)^{m-i} = 1 - (1-p)^m. \tag{7.109}$$

În tabelul 7.1 sînt prezentate cîteva valori ale lui $P(\neq)$ pentru diferite valori ale lui $p$ și $m$. Datele din tabel arată că, pentru a localiza un punct staționar cu o probabilitate de 95% și o precizie $v$, sînt necesare cel puțin $3V/v$ puncte (sau $3/p$). Pentru localizarea simultană a mai mult de un punct staționar, formula precedentă trebuie generalizată. Dacă $A, B, \ldots$ sînt punctele staționare de interes, probabilitatea de a găsi $A$ și $B$ simultan este dată de :

$$P(\mathrm{A} \text{ și } \mathrm{B}) = P(\mathrm{A}) + P(\mathrm{B}) + P(\overline{\mathrm{A}} \text{ și } \overline{\mathrm{B}}) - 1, \tag{7.110}$$

unde $P(\overline{\mathrm{A}} \text{ și } \overline{\mathrm{B}})$ reprezintă probabilitatea ca nici un punct să nu fie situat în vecinătatea lui A sau B, și este egală cu :

$$P(\overline{\mathrm{A}} \text{ și } \overline{\mathrm{B}}) = (1-2p)^m \tag{7.111}$$

*Tabelul 7.1*

Legea de distribuţie a $m$ evenimente de probabilitate individuală $p : P\ (A)$

| $p$ \ $n$ | $m = \frac{1}{p}$ | $m = \frac{2}{p}$ | $m = \frac{3}{p}$ | $m = \frac{4}{p}$ | $m = \frac{5}{p}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1/3 | 0,704 | 0,912 | 0,974 | 0,992 | 0,998 |
| 1/6 | 0,665 | 0,888 | 0,962 | 0,987 | 0,996 |
| 1/10 | 0,651 | 0,878 | 0,958 | 0,985 | 0,995 |
| 1/100 | 0,634 | 0,866 | 0,951 | 0,982 | 0,993 |
| 1/1000 | 0,632 | 0,865 | 0,950 | 0,981 | 0,993 |

În final se poate scrie :

$$P(\text{A și B}) = 1 - 2(1-p)^m + (1-p)^m \tag{7.112}$$

Această ecuaţie poate fi generalizată recursiv pentru $q$ puncte staţionare :

$$P(q\ \text{evenimente}) = 1 - q(1-p)^m + \prod_{i=2}^{q} (1 - ip)^m \tag{7.113}$$

În tabelul 7.2 se dau cîteva valori pentru această lege multinomială, care arată că se pot găsi trei puncte staţionare simultan, cu o probabilitate de 95%, calculînd $4/p$ puncte.

*Tabelul 7.2*

Cîteva valori ale funcţiei de probabilitate $P_q\,(m,\ p,\ q > 1)$ pentru localizarea simultană a $s$ puncte staţionare

| $q$ | | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$ | $m$ | $m = \frac{3}{p}$ | $m = \frac{4}{p}$ | $m = \frac{5}{p}$ | $m = \frac{3}{p}$ | $m = \frac{4}{p}$ | $m = \frac{5}{p}$ |
| $p = 1/10$ | | 0,916 | 0,971 | 0,990 | 0,874 | 0,956 | 0,985 |
| $p = 1/100$ | | 0,904 | 0,964 | 0,987 | 0,855 | 0,946 | 0,980 |
| $p = 1/1000$ | | 0,903 | 0,963 | 0,987 | 0,853 | 0,945 | 0,980 |

Aceste rezultate ar putea fi folosite ca o limită inferioară în estimarea eficienţei oricărei alte metode. Dacă $m$ este numărul de puncte cerute, se poate scrie :

$$\text{Pentru } q = 1 : m \simeq 3\frac{V}{v} = 3\left(\frac{c}{a}\right)^k \tag{7.114a}$$

$$\text{Pentru } q = 3 : m \simeq 4\frac{V}{v} = 4\left(\frac{c}{a}\right)^k \tag{7.114b}$$

unde $c$ este latura hipercubului egală cu $\sqrt[k]{V}$ iar $a$ este $\sqrt[k]{v}$.

### 7.4.3. Căutarea completă

Metoda de căutare exhaustivă este opusul căutării aleatoare și constă în calcularea unui set de puncte egal distanțate în toate direcțiile din spațiu (fig. 7.16). Rețeaua care rezultă conține $m$ puncte cu $m = \prod_{i=1}^{k} m_i$, atunci cînd dispunem de punctul $m_i$ pe direcția $i$ din spațiu. Celula elementară are un volum $V/m$, iar probabilitatea de a găsi un punct într-un volum $v$ în jurul unui punct staționar este dată de :

$$P_1(m) = \min\left(1\,;\frac{mv}{V}\right). \tag{7.115}$$

Pentru a găsi punctul de interes cu o probabilitate de 95% este nevoie de calculul a numai $m = 0{,}95\ V/v$ puncte. Această metodă este de aceea de 3,16 ori mai eficientă decît căutarea aleatoare (care necesită

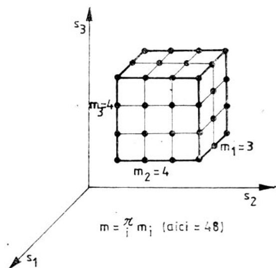



Fig. 7.16. — Căutarea completă într-un spațiu tridimensional de coordonate interne.

calcularea a $3\,V/v$ puncte) ; totuși ea devine rapid prohibitivă, atunci cînd dimensiunea ($k$) a spațiului este mai mare de 3. Pentru localizarea a $q$ puncte staționare simultan, formula (7.115) se înlocuiește cu :

$$P_q(m) = \left[\min\left(1\,;\frac{mv}{V}\right)\right]^2. \tag{7.116}$$

La un nivel de 95%, $m$ devine :

$$m = (0{,}95)^{1/q}V/v \tag{7.117}$$

Este de remarcat că :

$$\lim_{q\to\infty} m = V/v. \tag{7.118}$$

Astfel, căutarea completă este întotdeauna mai eficientă decît cea aleatoare. Reținem de asemenea faptul că numărul de puncte cerut este aproximativ egal cu :

$$m \simeq \frac{V}{v} = \left(\frac{c}{a}\right)^k \tag{7.119}$$

## 7.4.4. Programe experimentale evolutive

Să presupunem că vrem să minimizăm funcţia $f(S)$ (de exemplu: $E(s)$ în ecuaţia (7.104) sau $\mathbf{g}(s)$ în ecuaţia (7.105) într-un spaţiu $k$-dimensional. Anumite tehnici nu fac apel la modele matematice pentru a localiza punctul staţionar de interes, dar pot fi controlate de un model de ordinul întîi sau doi: este vorba despre optimizarea simplicială sau de stratul uniform Doehlert.

### 7.4.4.1. Căutarea prin succesiune de simplexuri [28]

Această metodă este o metodă generală de căutare pentru puncte de extrem, neliniare. Se alege începutul procesului de optimizare în punctul O de coordonată $\mathbf{s}_0$ şi cu un pas de mărime $\Delta$. În jurul punctului O se construieşte un simplex, folosind matricea adimensională $\mathbf{X}$ (vezi modelele experimentale de ordinul întîi, ec. (7.88)):

$$\mathbf{X} = \{\mathbf{d}(1), \mathbf{d}(2), \ldots, \mathbf{d}(k+1)\} = \{\mathbf{d}_i(j)\}$$

unde $\mathbf{d}(j)$ reprezintă un vector coloană conţinînd coordonatele punctului $j$. Coordonata $i$ a vîrfului $j$ este dată de:

$$s_i(j) = s_i(\mathrm{O}) + \Delta_i d_i(j)$$

Ilustrarea acestei metode este prezentată în figura 7.17.

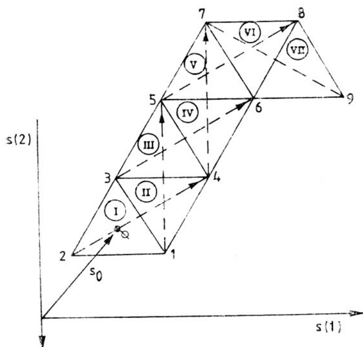



Fig. 7.17. — Evoluţia simplexului pe o suprafaţă de răspuns bidimensională.

Recalculînd un singur punct simplexul poate fi translatat. Pentru a îmbunătăţi răspunsul pe cît este posibil, se înlocuieşte în $\mathbf{X}$ coloana care

conduce la valoarea cea mai proastă a lui $f(S)$. Dacă se notează această coloană cu $w$, noul punct $n$ va avea coordonatele:

$$d_j(n) = \frac{1+\nu}{k} \sum_{i \neq w} d_j(i) - \nu d_j(w) \quad \forall j = 1 \text{ la } k \tag{7.120}$$

unde $\nu = 1$, pentru a menține mărimea simplexului, $\nu > 1$ pentru a o mări și $\nu < 1$ pentru a o reduce. În continuare $\mathbf{d}(n)$ este folosit în locul lui $\mathbf{d}(w)$ și viitoarea origine ($\mathbf{s}_0$) devine centrul noului simplex. Această operație evolutivă se numește reflexie (vezi fig. 7.17). Dacă răspunsul calculat la noul punct este mai prost decît cel din punctul $w$, el se menține, dar nu se ia în considerare pentru reflexia următoare. În final, căutarea se oprește cînd $M$ simplexuri succesive au același vîrf; $M$ se alege în general ca:

$$M = 1{,}65\, k + 0{,}05\, k^2. \tag{7.121}$$

Se observă ușor că numărul de puncte ($m$) necesar pentru a parcurge întreg domeniul de cercetat ($R$) este proporțional cu viteza $c/a$ (unde $c$ este mărimea domeniului de cercetat și $a$ este distanța între două vîrfuri ale simplexului). După $k$ reflexii, translația în spațiul $k$-dimensional este între $a$ și $a/\sqrt{2}$. Pentru a cerceta o diagonală a lui $R$ este necesară evaluarea numărului:

$$m = \sqrt{\left(\frac{k^3}{2}\right)\frac{c}{a} + k + 1}. \tag{7.122}$$

Comparativ cu căutarea aleatoare sau completă (în care $m$ este proporțional cu $(c/a)^k$; vezi ecuațiile (7.114)) această metodă este mult mai eficientă. Totuși pe o suprafață care nu este continuă, evoluția simplexului poate fi mult mai lentă.

Fiecare simplex este reprezentarea geometrică a unui model matematic de ordinul întîi și poate fi de aceea utilizat pentru a controla avansul căutării pe o suprafață de energie potențială. Astfel din calculul energiei totale putem urma norma gradientului prin estimare numerică în cursul procesului de optimizare; din derivatele analitice de ordinul întîi se poate trece numeric la o analiză de ordinul al doilea [18] și prezice punctul staționar pentru fiecare simplex (vezi paragraful 7.4.5 în legătură cu procesul de convergență pătratică). În acest caz munca necesară devine aproximativ proporțională cu $k$.

Metoda simplex a fost adaptată și pentru localizarea punctului de tranziție fără evaluarea gradientului [29]. Ideea de bază este de a exclude direcția de căutare după minimul energiei, care trebuie să corespundă căii de reacție; această condiție restrictivă poate fi utilizată pentru găsirea minimului pe alte direcții din spațiu, procedînd în felul următor: fiind date două puncte pe calea cu energie minimă (ele pot corespunde reactanților și produșilor) se poate găsi un nou punct situat aproximativ pe această cale prin minimizarea energiei pe o hipersferă centrată în cel

mai înalt dintre cele două puncte şi avînd raza definită ca o fracţie din distanţa euclidiană dintre ele. Noul punct este utilizat în continuare în locul unuia dintre punctele iniţiale şi căutarea se reîncepe pînă la atingerea convergenţei.

**7.4.4.2. Stratul Doehlert [6,30]**

După cum s-a arătat, metoda simplex, fără evaluarea gradientului, trebuie considerată ca o modalitate pesimistă de găsire a unui punct de extrem (se neglijează punctul puţin potrivit). O metodă mai optimistă a fost dată de Doehlert. Reprezentarea geometrică de bază este un plan Doehlert (în locul unui simplex) care conţine $k(k+1)+1$ vîrfuri. Recalculînd $k(k-1)+1$ puncte, planul poate fi translatat în spaţiul $k$-dimensional; se generează în acest mod programul stratului uniform al lui Doehlert (vezi fig. 7.18 pentru un exemplu cu două dimensiuni). Ca şi în cazul simplexului, alt avantaj este faptul că se poate adăuga o variabilă şi apoi creşte dimensiunea spaţiului ($k \to k+1$) prin simpla adăugare a $2(k+1)$ noi puncte.

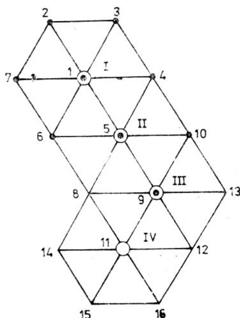



Fig. 7.18. — Stratul uniform Doehlert într-un spaţiu bidimensional.

Translaţia planului Doehlert este astfel făcută încît cel mai bun punct deja calculat devine centrul planului următor. Dacă acest punct corespunde coloanei $b$, atunci noua matrice experimentală poate fi obţinută prin înlocuirea fiecărei coloane printr-una nouă, de coordonate:

$$\mathbf{d}'(i) = \mathbf{d}(i) + \mathbf{d}(b) \tag{7.123}$$

La fiecare pas se poate aplica metoda punctului staţionar prin utilizarea unei dezvoltări polinomiale de ordinul doi. Aceasta este esenţial pentru minimax, atunci cînd nu dispunem de gradienţi. În acest caz munca necesară este proporţională cu $k^2$.

### 7.4.5. Procesul pătratic convergent

Se presupune că suprafaţa poate fi dezvoltată într-o serie Taylor într-un domeniu mic în jurul unui punct de coordonată $\mathbf{s}_0$:

$$E(S) = E(s_0) + \mathbf{S}'\mathbf{g}(s_0) + \frac{1}{2}\mathbf{S}'\mathbf{H}(s_0)\mathbf{S} + \ldots \quad (7.124a)$$

unde $\mathbf{S}$ reprezintă diferenţa $\mathbf{s} - \mathbf{s}_0$ şi $E(s_0)$, $\mathbf{g}(s_0)$ şi $\mathbf{H}(s_0)$ sînt energia totală, vectorul gradient şi, respectiv, matricea de forţă în punctul $\mathbf{s}_0$. Se poate de asemenea scrie:

$$\mathbf{g}(s) = \nabla E(s) = \mathbf{g}(s_0) + \mathbf{H}(s_0)\mathbf{S} + \ldots \quad (7.124b)$$

şi

$$\mathbf{H}(s) = \nabla\nabla' E(s) = \mathbf{H}(s_0) + \ldots \quad (7.124c)$$

La punctul staţionar ($\Sigma$) vectorul gradient va avea norma egală cu zero; atunci:

$$\mathbf{g}(s_0) + \mathbf{H}(s_0)\Sigma = 0 \quad (7.125)$$

Deoarece $\mathbf{H}$ este o matrice pătrată simetrică $k \times k$, ea poate fi inversată şi:

$$\Sigma = -\mathbf{H}(s_0)^{-1}\mathbf{g}(s_0) \quad (7.126)$$

Atîta timp cît aproximaţia de ordinul al doilea este valabilă, $\mathbf{s}_0 + \Sigma$ dă poziţia exactă a punctului staţionar de interes. În general, cînd $\Sigma$ rămîne în interiorul domeniului cercetat, se poate folosi un proces de interpolare cu rezultate acceptabile. Totuşi, cînd $\Sigma$ creşte şi iese din domeniul experimental (sau domeniul de validitate) metoda ar trebui denumită extrapolare şi nu este recomandabilă pentru distanţe mari de punctul central.

Dacă dispunem de informaţii suficiente, introducerea corecţiilor de ordinul al treilea determină o convergenţă mai rapidă. La expresia (7.124a), care se limitează la termeni de ordinul doi, se adaugă cei de ordinul al treilea

$$\frac{1}{6}\mathbf{S}'\mathbf{R}_3(S)\mathbf{S}$$

unde $\mathbf{R}_3(S)$ reprezintă $\mathbf{S}^*\mathbf{T}(s_0)$ şi $\mathbf{T}$ este hipermatricea derivatelor de ordinul al treilea.

În orice punct avem:

$$\mathbf{g}(s) = \mathbf{g}(s_0) + [\mathbf{H}(s_0) + \frac{1}{2}\mathbf{R}_3(S)]\mathbf{S} = \mathbf{0} \quad (7.127a)$$

$$\mathbf{H}(s) = \mathbf{H}(s_0) + \mathbf{R}_3(S) \quad (7.127b)$$

Definind :

$$\langle \mathbf{H}(s_0|s)\rangle = \frac{1}{2} [\mathbf{H}(s_0) + \mathbf{H}(s)] \quad (7.128)$$

se poate scrie

$$\mathbf{g}(s) = \mathbf{g}(s_0) + \langle \mathbf{H}(s_0|s)\rangle \mathbf{S} \quad (7.129)$$

La un punct staționar vectorul gradient se anulează și :

$$\Sigma = -[\langle \mathbf{H}(s_0|s_0 + \Sigma)\rangle]^{-1}\mathbf{g}(s_0) \quad (7.130)$$

care are formal aceeași formă cu cea găsită anterior (ec. (7.126)).

Eficiența unui astfel de proces depinde de metoda folosită pentru evaluarea derivatelor de ordinul întii și al doilea. Pentru multe suprafețe de energie potențială, este de cele mai multe ori nevoie de evaluarea derivatelor numai de două sau de trei ori [31].

### 7.4.6. Căutarea fără evaluarea derivatelor

Dacă nu dispunem de derivatele suprafeței de energie potențială, localizarea unui minim poate fi făcută prin metoda direcțiilor conjugate propusă de Powell [32]. Direcțiile $u_i$ și $u_j$ se spune că sînt conjugate dacă :

$$\mathbf{u}_i\mathbf{H}\mathbf{u}_j = 0 \text{ pentru } i \neq j \quad (7.131)$$

Se presupune că avem la dispoziție un set de $k$ direcții conjugate și că se efectuează optimizarea după o direcție ($\mathbf{u}_i$). Plecînd din punctul $s(I)$ după $k$ astfel de optimizări se găsesc punctele $s(F)$ :

$$\mathbf{s}_F = \mathbf{s}_I + \sum_{i=1}^{k} \boldsymbol{\lambda}_i\mathbf{u}_i \quad (7.132)$$

unde $\lambda_i$ este un scalar presupus a avea un extrem în direcția $\mathbf{u}_i$. Energia totală corespunzătoare pentru o formă local patratică este, ținînd seama de ecuațiile (7.131 ) și (7.132) :

$$E(s_F) = E(s_I) + \sum_i \left[ \lambda_i \mathbf{u}_i'\mathbf{g}(s_I) + \frac{1}{2} \lambda_i^2 \mathbf{u}_i'\mathbf{H}(s_I)\mathbf{u}_i \right] \quad (7.133)$$

Această expresie arată că cele mai bune valori $\lambda_i$ depind numai de direcția $\mathbf{u}_i$. În consecință, optimizarea după fiecare direcție în parte conduce la punctul staționar căutat pe o suprafață de răspuns patratică, ori de cîte ori direcțiile sînt conjugate. Ca exemplu în figura 7.19 se prezintă două direcții de optimizare pentru molecula de apă.

Rămîne de rezolvat problema găsirii unui set de direcţii conjugate. Pentru aceasta se face apel la trei tipuri de informaţii:

(a) După cum se observă din figura 7.19 (pentru cazul $H_2O$) este bine ca orice set de coordonate interne să fie înlocuit prin coordonatele echivalente de simetrie, care sînt fie simetrice, fie antisimetrice în raport cu operaţiile de simetrie ale sistemului. Astfel pentru molecula de $H_2O$, examinarea grupului $C_{2v}$ conduce la trei coordonate:

$$\left.\begin{matrix}\theta \\ d_1 + d_2\end{matrix}\right\} \quad \text{simetrice în raport cu axa } C_{2v}$$

$$d_1 - d_2 \quad \text{antisimetrice în raport cu axa } C_{2v}.$$

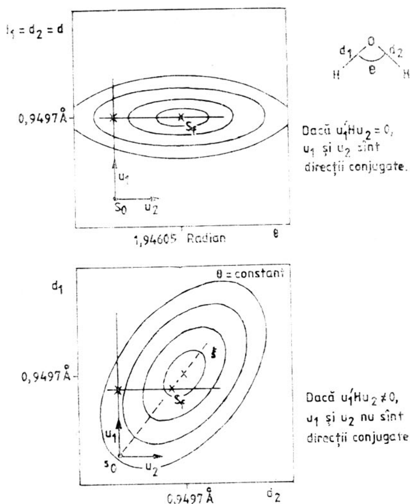



Fig. 7.19. — Optimizarea pe o direcţie la un moment dat: utilizarea sau nu a direcţiilor conjugate.

Utilizînd aceste variabile matricea **H** devine cvasidiagonală:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 1,0796 & & \\ 0,0 & 1,0360 & \\ 0,0 & 0,0547 & 0.1692 \end{pmatrix} \begin{matrix} d_1 - d_2 \\ d_1 + d_2 \\ \theta \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} d_1 - d_2 & d_1 + d_2 & \theta \end{matrix}$$

(b) Ori de cîte ori dispunem de matricea constantelor de forță din date experimentale, ea poate fi diagonalizată pentru a găsi un set de direcții conjugate, care trebuie să fie suficient de apropiate de rezultatele teoretice pentru a reprezenta o excelentă alegere (matricea **H** poate fi construită și pe baza unor date tabelate). Se știe de asemenea din date experimentale că unii termeni de interacție sînt mici; este, de exemplu, cazul termenilor de cuplaj între vibrațiile de întindere și de deformare (vezi mai sus, structura lui **H** în molecula de apă).

(c) După Powell [33], se poate demonstra că, dacă $s(I)$ este un extrem pe direcția $\mathbf{u}_k$ și dacă $s(F)$ (ecuația (7.132)) este de asemenea un extrem pe aceeași direcție, atunci direcția $\mathbf{s}_F - \mathbf{s}_I$ este conjugată cu $\mathbf{u}_k$ pe o suprafață patratică (din ecuațiile (7.124a și b). Utilizînd vectorul de deplasare internă **S** (vezi ecuația (7.16)) se poate scrie:

$$E(s + \lambda u_k) = E(s) + \lambda \mathbf{u}'_k \mathbf{g}(s) + \frac{1}{2} \lambda^2 \mathbf{u}'_k \mathbf{H}(s_0) \mathbf{u}_k \qquad (7.134)$$

Pentru $\mathbf{s} = \mathbf{s}_I$ punem condiția:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} E(\mathbf{s}_I + \lambda u_k) = 0 \qquad \text{pentru } \lambda = 0$$

De aceea:

$$\mathbf{u}'_k [\mathbf{g}(s_0) + \mathbf{H}(s_0)(\mathbf{s}_I - \mathbf{s}_0)] + \lambda \mathbf{u}'_k \mathbf{H}(s_0) \mathbf{u}_k = 0$$

Similar, pentru $s = s_F$ se pune condiția:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} E(s_F + \lambda u_k) = 0 \qquad \text{pentru } \lambda = 0$$

De aceea:

$$\mathbf{u}'_k [\mathbf{g}(s_0) + \mathbf{H}(s_0)(\mathbf{s}_F - \mathbf{s}_0)] + \lambda \mathbf{u}'_k \mathbf{H}(s_0) \mathbf{u}_k = 0$$

și deci:

$$\mathbf{u}'_k \mathbf{H}(s_0)(\mathbf{s}_F - \mathbf{s}_I) = \mathbf{u}'_k \mathbf{H}(s_0) \boldsymbol{\xi} = 0 \qquad (7.135)$$

Aceasta sugerează că această teoremă poate fi folosită pentru a introduce progresiv direcții conjugate după o direcție la un moment al căutării. Pentru a avea un proces patratic convergent este necesară condiția

$$m = k(3k + 2) + 1 \qquad (7.136)$$

Pentru a obține informații în privința curbării suprafeței, trebuie utilizată o metodă care să permită calculul iterativ al matricei derivatelor de ordinul al doilea (vezi ec. (7.100)).

### 7.4.7. Compararea eficienței modelelor

Compararea exactă a diverselor procese de optimizare nu este ușoară. Totuși, în figura 7.20 se încearcă acest lucru. Diagrama arată că metodele mai sofisticate sînt mai eficiente. Derivatele analitice sînt în general mai economice [34] atîta timp cît programarea lor rămîne eficientă. Trebuie de asemenea reamintit că programarea experimentului ne permite să obținem o dezvoltare polinomială cu unul sau două ordine de mărime (cel puțin) mai bună decît derivata de ordinul maxim disponibilă. Acest procedeu poate fi utilizat pentru calculul efectului anarmonic datorat ordinelor al treilea și al patrulea [11, 35].

Înainte de a încheia acest paragraf, trebuie menționat că s-au dezvoltat cîteva metode, nu foarte diferite de cele explicate mai sus, pentru localizarea stării de tranziție. Detalii pot fi găsite în articolul original [36].

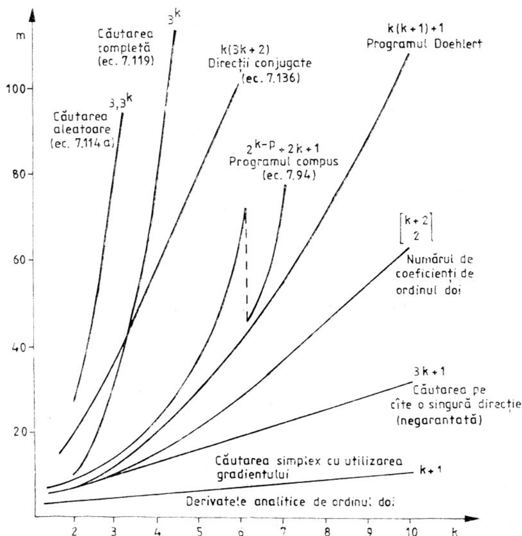



Fig. 7.20 — Compararea diferitelor metode de optimizare ($m$ = numărul de puncte, $k$ = dimensiunea spațiului).

## B. Mişcarea poliatomică moleculară pentru sisteme stabile

### 7.5. Tratarea clasică a vibratorului poliatomic pur armonic

#### 7.5.1. Ecuaţiile diferenţiale pentru mişcarea nucleelor

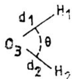
Se va utiliza întîi aproximaţia clasică pentru a descrie mişcarea de vibraţie a nucleelor într-o moleculă poliatomică. Se presupune că nucleele se deplasează pe o hipersuprafaţă de energie potenţială, care poate fi construită utilizînd aproximaţia Born-Oppenheimer. Mecanica clasică arată că, în absenţa unui cîmp de forţe, deplasările nucleelor se obţin prin rezolvarea ecuaţiilor Lagrange :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial T}{\partial \dot{s}_{\mathrm{p}}}+\frac{\partial V}{\partial s_{\mathrm{p}}}=0 \qquad \forall p\,|\,1 \leqslant p \leqslant m, \tag{7.137}$$

unde $T$ este energia cinetică de vibraţie, $V$ reprezintă energia potenţială iar $s_{\mathrm{p}}$ şi $\dot{s}_{\mathrm{p}}$ sînt, respectiv, coordonata internă $p$ şi viteza asociată ei.

Acesta este un set de $m$ ecuaţii diferenţiale ; pentru molecule nelineare $m$ este egal cu $3N$-6, 6 fiind cele 3 grade de libertate de translaţie şi de rotaţie, iar $N$ — numărul de atomi. Pentru molecule liniare $m$ este egal cu $3N$-5, deoarece un grad de libertate de rotaţie se pierde. (Componenta momentului de inerţie corespunzător axei moleculei este zero, şi deci şi energia de rotaţie corespunzătoare ; pe de altă parte, pentru fiecare unghi intern, există două moduri de a deforma molecula, care corespund la două deformări în două plane perpendiculare).

*Coordonatele interne $s_{\mathrm{p}}$ pot fi, de exemplu, lungimile legăturilor şi unghiurile moleculei. Astfel, pentru molecula de apă se pot alege $d_1$, $d_2$ şi $\theta$ :*




Uneori este convenabil să se multiplice variabilele unghiulare printr-o constantă cu dimensiune de lungime şi de aceea se va utiliza $d_e\theta$ în loc de $\theta$, unde $d_e$ poate fi luat ca lungimea de echilibru a legăturii. Dacă se reprezintă coordonatele interne printr-un vector coloană $\mathbf{s}$ sau $\mathbf{s}_e$ pentru poziţia de echilibru şi dacă se notează cu $\mathbf{S}$ vectorul deplasărilor interne, se obţine :

$$\mathbf{S}=\mathbf{s}-\mathbf{s}_e \tag{7.138}$$

și, *pentru molecula de apă, se poate scrie* :

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_e\theta \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} d_e \\ d_e \\ d_e\theta_e \end{pmatrix} = d_e \begin{pmatrix} d_1/d_e - 1 \\ d_2/d_e - 1 \\ \theta - \theta_e \end{pmatrix}$$

### 7.5.2. Expresia energiei cinetice

Energia cinetică $T$ este dificil de scris în funcție de coordonatele interne. De fapt se cunoaște expresia ei în coordonate carteziene. Dacă $\mathbf{R}$ este un vector coloană de $3N$ componente, corespunzătoare coordonatelor carteziene $x, y, z$ ale celor $N$ atomi care formează molecula, și dacă $\mathbf{R}_e$ este același vector dar corespunzător structurii de echilibru, atunci vectorul deplasare în raport cu poziția de echilibru, $\xi$, va fi, în coordonate carteziene :

$$\boldsymbol{\xi} = \mathbf{R} - R_e \tag{7.139}$$

*De aceea, pentru apă:*

$$\boldsymbol{\xi}_{H_2O} = \begin{pmatrix} x(H_1) - x_e(H_1) \\ y(H_1) - y_e(H_1) \\ z(H_1) - z_e(H_1) \\ x(H_2) - x_e(H_2) \\ y(H_2) - y_e(H_2) \\ z(H_2) - z_e(H_2) \\ x(O_3) - x_e(O_3) \\ y(O_3) - y_e(O_3) \\ z(O_3) - z_e(O_3) \end{pmatrix}$$

Deoarece energia cinetică este :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \left( \frac{d\xi_i}{dt} \right)^2 \tag{7.140a}$$

în notație matriceală :

$$2T = \dot{\boldsymbol{\xi}}' \cdot \mathbf{M} \cdot \dot{\boldsymbol{\xi}}, \tag{7.140b}$$

unde $\dot{\xi}$ este vectorul coloană al vitezelor carteziene ($d\xi/dt$) și $M$ este matricea pătrată diagonală a maselor, $3N \times 3N$ fiecare atom fiind presupus cu masă uniformă. În tabelul 7.3 se dau masele izotopice ale cîtorva atomi uzuali.

*Se poate folosi și un alt sistem de coordonate* $\mathbf{q}$, *definit ca:*

$$\mathbf{q} = \mathbf{M}^{1/2} \cdot \boldsymbol{\xi} \tag{7.141}$$

*și o coordonată carteziană de deplasare ponderată după masă. Atunci expresia energiei cinetice devine*

$$2T = \dot{q}' \cdot \dot{q} \tag{7.142}$$

Este nevoie de o transformare liniară între coordonatele interne și deplasările carteziene :

$$\mathbf{S} = \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\xi} \tag{7.143}$$

sau, inversul ei :

$$\boldsymbol{\xi} = \mathbf{B}^{-1} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} \tag{7.144}$$

*Tabelul 7.3*

Masele izotopilor [37]

| Atom | Masa | Abundenta naturală (%) |
|---|---|---|
| $H^1$ | 1,007825 | 99,985 |
| $H^2$ | 2,01410 | 0,015 |
| $C^{12}$ | 12,00000 | 98,890 |
| $C^{13}$ | 13,00335 | 1,110 |
| $N^{14}$ | 14,00307 | 99,630 |
| $N^{15}$ | 15,00011 | 0,370 |
| $O^{16}$ | 15.99491 | 99,759 |
| $O^{17}$ | 16,99914 | 0,037 |
| $O^{18}$ | 17,99916 | 0,204 |
| $F^{19}$ | 18,99840 | 100,000 |

Astfel de expresii sînt întotdeauna valabile cît timp deplasarea este infinitezimală, deși, de obicei, ele nu sînt nici liniare, nici ortogonale. Este de remarcat că matricele **B** și **A** au dimensiunile $(m, 3N)$ și $(3N, m)$, respectiv. De aceea ele nu sînt pur și simplu una inversa celeilalte, ci cel puțin

$$\mathbf{B} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{E}, \tag{7.145}$$

unde **E** reprezintă matricea unitate într-un spațiu $m$-dimensional. Din ecuațiile (7.140) și (7.144) se găsește :

$$2T = \dot{\mathbf{S}}' \cdot \mathbf{A}' \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{A} \cdot \dot{\mathbf{S}} \tag{7.146}$$

Introducînd matricea **G** a lui Wilson se obține [38] :

$$\mathbf{G} = \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}' \tag{7.147}$$

unde $\mu$ este $M^{-1}$. Atunci :

$$2T = \dot{\mathbf{S}}' \cdot \mathbf{G}^{-1} \cdot \dot{\mathbf{S}}, \tag{7.148}$$

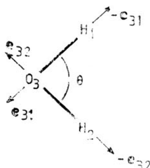
unde **G** este o matrice simetrică $m \times m$ care permite determinarea matricei **A**, utilizînd formula Crawford-Fletcher [39].

$$\mathbf{A} = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}' \cdot \mathbf{G}^{-1} \tag{7.149}$$

Matricea **B** poate fi obținută utilizînd un set de $m$ vectori unitate per atom, distribuiți corespunzător. Detalii pot fi găsite în altă parte [40], întrucît depășesc cadrul acestei cărți.

Pentru molecula de apă, structura acestei matrice va fi :

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{31} & 0 & -\mathbf{e}_{31} \\ 0 & \mathbf{e}_{32} & -\mathbf{e}_{32} \\ \dfrac{\mathbf{e}_{31}}{\operatorname{tg}\theta} - \dfrac{\mathbf{e}_{32}}{\sin\theta} & \dfrac{\mathbf{e}_{32}}{\operatorname{tg}\theta} - \dfrac{\mathbf{e}_{31}}{\sin\theta} & (\mathbf{e}_{31} + \mathbf{e}_{32})\left(\dfrac{1 - \cos\theta}{\sin\theta}\right) \end{pmatrix}$$




unde $\mathbf{e}_{31}$ şi $\mathbf{e}_{32}$ sînt vectori unitate în lungul lui $OH_1$ şi, respectiv, $OH_2$.

*Numeric se găseşte pentru molecula de apă:*

$$\mathbf{B} = \left(\begin{array}{ccc:ccc:ccc} 0 & 0{,}563 & 0{,}827 & 0 & 0{,}000 & 0{,}000 & 0 & -0{,}563 & -0.827 \\ 0 & 0{,}000 & 0{,}000 & 0 & 0{,}563 & -0{,}827 & 0 & -0{,}563 & 0{,}827 \\ 0 & -0{,}827 & 0{,}563 & 0 & -0{,}827 & -0{,}563 & 0 & 1{,}653 & 0{,}000 \end{array}\right)$$

### 7.5.3. Expresia energiei potenţiale

Pentru a obţine cea mai simplă soluţie posibilă, se dezvoltă energia potenţială ($V$) într-o serie Taylor limitată la termeni de ordinul al doilea în raport cu deplasările interne :

$$V(S) = V_e + (\nabla V)'_e \mathbf{S} + \frac{1}{2}\mathbf{S}'(\nabla\nabla' V)_e\mathbf{S}$$

unde $\nabla$ reprezintă operatorul gradient. Deoarece originea utilizată pentru a defini sistemul de coordonate este o structură de echilibru (sau, mai general, un punct staţionar), avem

$$(\nabla V)_e = \mathbf{g}_e = 0.$$

Dacă se alege valoarea corespunzătoare structurii de echilibru ca zero al energiei potenţiale, atunci :

$$V_e = 0,$$

şi $V(S)$ capătă o formă simplă :

$$V(S) = \frac{1}{2}\mathbf{S}'(\nabla\nabla' V)_e\mathbf{S} \tag{7.150}$$

$$= \frac{1}{2}\mathbf{S}'\mathbf{H}\mathbf{S}$$

unde **H** este matricea derivatelor de ordinul al doilea al potențialului, în funcție de coordonatele de deplasare internă*);

$$H_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial S_i \ \partial S_i} \right)_e .$$

Această aproximare a formei suprafeței de energie potențială în jurul poziției de echilibru este foarte eficientă în calculul modurilor normale de vibrație ale sistemelor poliatomice [41].

*În funcție de deplasările carteziene, energia potențială devine:*

$$2V = \xi' \mathbf{B}' \mathbf{H} \mathbf{B} \xi = \xi' \mathbf{F}_\xi \xi, \qquad (7.151)$$

*unde* **F** *este matricea constantelor de forță corespunzătoare, corelată cu* **H** *prin:*

$$\mathbf{F}_\xi = \mathbf{B}' \mathbf{H} \mathbf{B}. \qquad (7.152)$$

*Utilizînd o deplasare carteziană ponderată după masă, se poate obține setul de expresii echivalente:*

$$\mathbf{S} = \mathbf{B}_q \cdot \mathbf{q} \qquad \text{și} \qquad \mathbf{q} = \mathbf{A}_q \cdot \mathbf{S} \qquad (7.153)$$

*cu*

$$\mathbf{B}_q = \mathbf{B} \cdot \mathbf{M}^{-1/2} \qquad \text{și} \qquad \mathbf{A}_q = \mathbf{M}^{1/2} \cdot \mathbf{A}. \qquad (7.154)$$

*Atunci, pentru energia cinetică:*

$$2T = \dot{\mathbf{S}}' \cdot \mathbf{A}'_q \cdot \mathbf{A}_q \cdot \dot{\mathbf{S}} = \dot{\mathbf{S}}' \cdot \mathbf{G}^{-1} \cdot \dot{\mathbf{S}}$$

*cu*

$$\mathbf{G} = \mathbf{B}_q \cdot \mathbf{B}'_q \qquad (7.155a)$$

*și*

$$\mathbf{A}_q = \mathbf{B}'_q \mathbf{G}^{-1} \qquad (7.155b)$$

*Pentru energia potențială*:

$$2V = \mathbf{q}' \cdot \mathbf{B}'_q \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{B}_q \cdot \mathbf{q} = \mathbf{q}' \mathbf{F}_q \mathbf{q} \qquad (7.156)$$

*unde:*

$$\mathbf{F}_q = \mathbf{B}'_q \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{B}_q = \mathbf{M}^{-1/2} \cdot \mathbf{F}_\xi \cdot \mathbf{M}^{-1/2} \qquad (7.157)$$

---

*) Componentele $H_{ij}$ sînt exprimate în general în milidyne per angström de către spectroscopiști, iar în calculele teoretice se utilizează sistemul de unități atomice. Cele două sisteme sînt corelate prin relațiile:

$$1 \text{ u.a. pentru energie} = \frac{m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0 h)^2} = 4{,}359425081 \times 10^{-18} \text{J}$$
$$= 4{,}359425081 \text{ mdyn/Å}$$

și

$$1 \text{ u.a, pentru distanță} = \frac{4\pi\varepsilon_0 h^2}{m_e e^2} = 0{,}5291671742/\text{Å}$$

De aceea:

$$1 \text{ u.a. pentru constantă de forță} = 15{,}5683012 \text{ mdyn/Å}^{-1}.$$

### 7.5.4. Modurile normale de vibrație

Ecuațiile Lagrange (7.137) pot fi rescrise introducînd expresiile lui S (7.138), $T$ (7.148) și $V$ (7.150):

$$\mathbf{G}^{-1} \cdot \ddot{\mathbf{S}} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{0}$$

sau, multiplicînd la stînga cu **G**:

$$\ddot{\mathbf{S}} + \mathbf{G} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{0} \qquad (7.158)$$

Pentru a obține ecuații diferențiale necuplate, trebuie găsite coordonatele care diagonalizează matricea **G · H**. Se numesc normale acele coordonate **Q** atribuite fiecărui mod de vibrație și corelate cu **S** prin relația:

$$\mathbf{S} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{Q} \qquad (7.159)$$

Deoarece matricea **L** trebuie să fie independentă de timp:

$$\mathbf{L}\ddot{\mathbf{Q}} + \mathbf{GHLQ} = \mathbf{0}$$

sau dacă $\mathbf{L}^{-1}$ (= K) este astfel încît $\mathbf{L}^{-1}\mathbf{L} = \mathbf{E}$:

$$\ddot{\mathbf{Q}} + \mathbf{L}^{-1} \cdot \mathbf{GH} \cdot \mathbf{LQ} = \mathbf{0} \qquad (7.160)$$

Matricea **L** căutată este aceea care diagonalizează **GH**. Dacă:

$$\mathbf{L}^{-1}\mathbf{GHL} = \Lambda \qquad (7.161)$$

este o matrice diagonală patrată, atunci:

$$\ddot{\mathbf{Q}} + \Lambda\mathbf{Q} = \mathbf{0} \qquad (7.162)$$

sau:

$$(\ddot{Q}_i + \lambda_i Q_i) = 0 \qquad \forall i | 1 \leqslant i \leqslant m$$

unde $\lambda_i$ reprezintă termenul diagonal $i$ al matricei **Λ**.

Soluțiile acestor ecuații diferențiale de ordinul al doilea (6.161) sînt de forma:

$$Q_i = a_i \cos(\omega_i t + \varphi_i) \qquad (7.163)$$

unde $a$, $\omega$ și $\varphi$ sînt amplitudinea, viteza unghiulară ($\omega = 2\pi\nu$) și respectiv faza mișcării de vibrație. Deoarece $\ddot{Q}_i = -\omega_i^2 Q_i$ reiese că $\lambda_i$ reprezintă patratul lui $\omega_i$. Frecvențele de vibrație sînt date de expresia:

$$\nu_i = \frac{\omega_i}{2\pi} = \frac{\sqrt{\lambda_i}}{2\pi}$$

care este reală, atîta timp cît $\lambda_i$ este pozitiv. Dacă **G** se exprimă în moli per gram și **H** în milidyne per angström se găsește

$$\nu_i = 3{,}905796227 \times 10^{13} \sqrt{\lambda_i} \text{ Hz}.$$

sau :

$$\tilde{\nu}_i = 1.302{,}833159 \sqrt{\lambda_i} \text{ cm}^{-1},$$

unde $\nu$ este frecvența de vibrație a nucleelor, iar $\tilde{\nu}$ — numărul de undă.

Matricea **L** păstrează un grad de libertate utilizat pentru normalizarea matricei (ceea ce nu modifică valorile $\lambda_i$). Se pune condiția :

$$\mathbf{L'G^{-1}L} = \mathbf{E} \tag{7.165}$$

Ca urmare :

$$\mathbf{LL'} = \mathbf{G} \qquad \text{și} \qquad \mathbf{K'K} = \mathbf{G}^{-1} \tag{7.166}$$

În final :

$$\mathbf{K} = \mathbf{L'G}^{-1} \tag{7.167}$$

Înmulțind (7.161) cu (7.165) se găsește :

$$\mathbf{L'HL} = \mathbf{\Lambda}. \tag{7.168}$$

Este de remarcat că **L**′ nu este transformarea unitară care diagonalizează **H** ; de fapt $\mathbf{L}' \neq \mathbf{K}$. Pentru ușurință **L** are aceleași unități cu $\mathbf{G}^{1/2}$.

Energiile cinetică și potențială pot fi acum scrise în funcție de coordonatele normale ca :

$$2T = \mathbf{\dot{Q}'E\dot{Q}}, \tag{7.169a}$$

$$2V = \mathbf{Q'\Lambda Q} \tag{7.169b}$$

Transformarea inversă între **Q** și **S** este :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{S} \tag{7.170}$$

Fiecare linie a lui **K** definește mișcarea nucleelor în lungul coordonatei corespunzătoare normale în funcție de variabile interne. În tabelul 7.4 se redă dimensiunea care trebuie asociată (atribuită) fiecărui vector sau matrice.

*Tabelul 7.4*

Dimensiunile vectorilor și matricelor ($L$ — lungime, $M$ — masă, $T$ — timp)

| Vector sau matrice | Dimensiune |
|---|---|
| **S**, **ξ** | $L$ |
| **M** | $M$ |
| **H** | $MT^{-2}$ |
| **G** | $M^{-1}$ |
| **GH**, **Λ** | $T^{-2}$ |
| **L** | $M^{-1/2}$ |
| **Q**,**q** | $M^{+1/2}L$ |
| **B** | — |

*Aceeași deducere poate fi făcută din sistemul de coordonate ponderat după mase, unde:*

$$2T = \dot{\mathbf{q}}'\dot{\mathbf{q}}$$

$$2V = \mathbf{q}'\mathbf{F}_q\mathbf{q}$$

*Aceasta conduce la următorul set de ecuații de mișcare:*

$$\ddot{\mathbf{q}} + \mathbf{F}_q\mathbf{q} = \mathbf{0} \tag{7.171}$$

*Prin diagonalizarea lui* $\mathbf{F}_q$ *se poate decupla setul de* $3N$ *ecuații diferențiale de ordinul al doilea, deoarece potențialul are contribuție nulă pentru cele trei translații ale moleculei în ansamblu și trei sau două grade de libertate de rotație (trei pentru molecule neliniare și două pentru liniare),* $F_q$ *are* 6 *sau* 5 *valori proprii nule.*

*Astfel se găsește:*

$$\begin{pmatrix} \mathbf{l}' \\ \mathbf{l}'_{rt} \end{pmatrix} \mathbf{F}_q(\mathbf{l}\mathbf{l}_{rt}) = \begin{pmatrix} \mathbf{\Lambda} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \tag{7.172}$$

*Condițiile de ortonormare conduc la relațiile:*

$$\left.\begin{aligned} &din \begin{pmatrix} \mathbf{l}' \\ \mathbf{l}'_{rt} \end{pmatrix}(\mathbf{l}\mathbf{l}_{rt}) = \mathbf{E} \\ &și\ (\mathbf{l}\mathbf{l}_{rt})\begin{pmatrix} \mathbf{l}' \\ \mathbf{l}'_{rt} \end{pmatrix} = \mathbf{E} \end{aligned}\right\} \text{ se obține că } \left\{\begin{aligned} &\mathbf{l}'\mathbf{l} = \mathbf{E} \\ &\mathbf{l}'_{rt}\mathbf{l} = \mathbf{0} \\ &\mathbf{l}'_{rt}\mathbf{l}_{rt} = \mathbf{E} \\ &\mathbf{l}\mathbf{l}' + \mathbf{l}_{rt}\mathbf{l}'_{rt} = \mathbf{E} \end{aligned}\right. \tag{7.173}$$

*În timp ce coordonatele normale sînt definite acum prin:*

$$\mathbf{Q} = \mathbf{l}'\mathbf{q} \tag{7.174a}$$

*sau prin ecuația inversă:*

$$\mathbf{q} = \mathbf{l}\mathbf{Q} \tag{7.174b}$$

*Legătura între această ultimă expresie a lui* $\mathbf{Q}$ *și precedenta, în funcție de deplasările interne* (7.159), *poate fi obținută din următoarele ecuații:*

$$\mathbf{l} = \mathbf{M}^{1/2}\mathbf{A}\mathbf{L} = \mathbf{A}_q\mathbf{L} = \boldsymbol{\mu}^{1/2}\mathbf{B}'\mathbf{K}' = \mathbf{B}'_q\mathbf{K}' \tag{7.175a}$$

$$\mathbf{l}' = \mathbf{K}\mathbf{B}\boldsymbol{\mu}^{1/2} = \mathbf{K}\mathbf{B}_q = \mathbf{L}'\mathbf{A}'\mathbf{M}^{1/2} = \mathbf{L}'\mathbf{A}'_q. \tag{7.175b}$$

*Din ele se găsesc expresii convenabile pentru matricea produsului simetric* $\mathbf{l}\mathbf{l}'$:

$$\mathbf{l}\mathbf{l}' = \mathbf{M}^{1/2}\mathbf{A}\mathbf{B}\boldsymbol{\mu}^{1/2} = \mathbf{A}_q\mathbf{B}_q \tag{7.176a}$$

*sau:*

$$\mathbf{l}\mathbf{l}' = \mathbf{M}^{1/2}\mathbf{A}\mathbf{G}\mathbf{A}'\mathbf{M}^{1/2} = \mathbf{A}_q\mathbf{G}\mathbf{A}'_q \tag{7.176b}$$

*Urmează că produsul* $\mathbf{AB}$ *are forma:*

$$\mathbf{AB} = \mathbf{AGA}'\mathbf{M} \tag{7.177}$$

*Matricea* $\mathbf{A}$ *care a fost definită ca inversa la dreapta a lui* $\mathbf{B}$ ($\mathbf{BA} = \mathbf{E}$) *nu mai poate fi considerată și ca inversa la stînga. În final, se obține, pentru produsul* $\mathbf{l}_{rt}\ \mathbf{l}'_{rt}$:

$$\mathbf{l}_{rt}\mathbf{l}'_{rt} = \mathbf{E} - \mathbf{l}\mathbf{l}' = \mathbf{E} - \mathbf{M}^{1/2}\mathbf{A}\mathbf{B}\boldsymbol{\mu}^{1/2} = \mathbf{E} - \mathbf{M}^{1/2}\mathbf{A}\mathbf{G}\mathbf{A}'\mathbf{M}^{1/2} \tag{7.178}$$

### 7.5.5. Metoda diagonalizării

Dacă **G** și **H** sînt două matrice simetrice, produsul **GH** este, în general, nesimetric. De aceea metodele clasice de diagonalizare (Jacobi, Givens-Houscholder etc.) nu pot fi utilizate dacă nu se găsește o transformare similară. Pentru a găsi aceasta, se demonstrează întîi că **G** este o matrice pozitiv definită. Dacă **U** este o matrice unitară care diagonalizează matricea simetrică **G**, atunci

$$\mathbf{U}' \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{U} = \gamma \tag{7.179}$$

$$\mathbf{U}' = \mathbf{U}^{-1} \qquad \text{și} \qquad \mathbf{U}'\mathbf{U} = \mathbf{E}$$

**U** diagonalizează de asemenea pe $\mathbf{G}^{-1}$:

$$\mathbf{U}' \cdot \mathbf{G}^{-1} \cdot \mathbf{U} = \gamma^{-1} \tag{7.180}$$

Se definește un nou sistem de coordonate **v** astfel încît:

$$\mathbf{v} = \mathbf{U}'\mathbf{S} \tag{7.181}$$

Energia cinetică (7.148) ia atunci forma diagonală:

$$2T = \dot{\mathbf{S}}'\mathbf{G}^{-1}\dot{\mathbf{S}} = \dot{\mathbf{v}}'\mathbf{U}'\mathbf{G}^{-1}\mathbf{U}\dot{\mathbf{v}} = \dot{\mathbf{v}}'\gamma^{-1}\dot{\mathbf{v}} \tag{7.182}$$

sau:

$$2T = \sum_i \gamma_i^{-1} \dot{v}_i^2$$

Pentru toate vitezele diferite de zero, $T$ trebuie să fie strict pozitiv; astfel, toate valorile $\gamma_i$ trebuie să fie de asemenea pozitive. În acest caz, diagonalizarea lui **GH** poate fi făcută prin alegerea unei matrice de transformare similară:

$$\mathbf{W} = \mathbf{G}^{1/2}. \tag{7.183}$$

Atunci, din (7.179) și (7.180) se obține:

$$\mathbf{W} = \mathbf{U}\gamma^{1/2} \qquad \text{și} \qquad \mathbf{W}^{-1} = \gamma^{-1/2}\mathbf{U}' \tag{7.184}$$

Înmulțind **GH** la stînga cu $\mathbf{W}^{-1}$ și la dreapta cu **W** se obține:

$$\mathbf{W}^{-1}(\mathbf{GH})\mathbf{W} = \mathbf{G}^{1/2}\mathbf{H}\mathbf{G}^{1/2} \tag{7.185}$$

Avem acum o matrice simetrică ce se diagonalizează ușor printr-o transformare **Y** astfel ca

$$\mathbf{Y}^{-1}\mathbf{W}^{-1}(\mathbf{GH})\mathbf{W}\mathbf{Y} = \mathbf{\Lambda} \tag{7.186}$$

Această expresie arată că, dacă **Λ** sînt valorile proprii așteptate ale lui **GH**, atunci **WY** sînt vectorii proprii corespunzători:

$$\mathbf{L} = \mathbf{W}\mathbf{Y} \qquad \text{sau} \qquad \mathbf{L}^{-1} = \mathbf{K} = \mathbf{Y}'\mathbf{W}^{-1} \tag{7.187}$$

Normalizarea lui **L** se realizează ușor prin (vezi ecuația (7.166)):

$$\mathbf{L}\mathbf{L}' = \mathbf{W}\mathbf{Y}\mathbf{Y}'\mathbf{W}' = \mathbf{W}\mathbf{W}' = \mathbf{G}$$

unde:

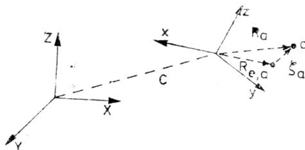
$$\mathbf{Y}' = \mathbf{Y}^{-1}$$

## 7.6. Tratarea clasică a mișcării de rotație-vibrație a moleculelor

### 7.6.1. Partiția energiei cinetice [42]

Pentru a exprima clasic energia cinetică totală vom alege două sisteme de coordonate carteziene. Primul este sistemul fix în spațiu $X, Y, Z$; cel de-al doilea este sistemul $x$, $y$, $z$, cu originea în centrul de masă al moleculei și care se rotește odată cu ea (fig. 7.21).

Fig. 7.21. — Poziția sistemelor de coordonate și a vectorilor unui atom „a".




Poziția unui atom a la un moment dat este dată de următorii vectori :

**c** : Vectorul de poziție al centrului de masă în sistemul fix de coordonate, cu componentele $c_X$, $c_Y$ și $c_Z$.

**θ** : Unghiurile euleriene ($\theta$, $\varphi$, $\chi$) care definesc orientarea instantanee a sistemului mobil în raport cu cel fix în spațiu (vezi fig. 7.22). Viteza unghiulară asociată este caracterizată prin vectorul $\boldsymbol{\omega}$ de componente $\omega_x$, $\omega_y$ și $\omega_z$.

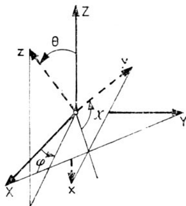



Fig. 7.22. — Definirea unghiurilor euleriene.

$\mathbf{R}_a$ : Vectorul de poziție al atomului în sistemul mobil, de componente $R_{a,x}$, $R_{a,y}$ și $R_{a,z}$. Toți vectorii $\mathbf{R}_a$ pot fi reprezentați printr-un singur vector $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_a, \forall a = 1, N\}$.

Se introduce de asemenea vectorul deplasare $\xi$ (în sistemul atașat moleculei) în raport cu o configurație atomică de referință, definită prin vectorul de poziție $\mathbf{R}_e$ (de obicei, vectorul structurii de echilibru $\mathbf{R}_e$) :

$$\mathbf{R}_e = \mathbf{R} + \xi$$

Se presupune în plus că orice deplasare ($\xi_a$) în raport cu sistemul de coordonate mobil este supusă condiţiilor lui Eckart.

*Condiţiile Eckart trebuie să definească sistemul de coordonate care se roteşte în mod complet. Condiţia ca originea sistemului mobil ($x, y, z$) să fie în centrul de masă al moleculei conduce la ecuaţiile*:

$$\sum_a m_a x_a = \sum_a m_a y_a = \sum_a m_a z_a$$

*sau*:

$$\sum_a m_a \mathbf{R}_a = \mathbf{0} \tag{7.188}$$

*Derivînd în raport cu timpul se obţine*:

$$\sum_a m_a \dot{\mathbf{R}}_a = \sum_a m_a \omega \times \mathbf{R}_a + \sum_a m_a \dot{\boldsymbol{\xi}}_a = \boldsymbol{\omega} \times \sum_a m_a \mathbf{R}_a + \sum_a m_a \dot{\boldsymbol{\xi}}_a =$$

$$= \sum_a m_a \dot{\boldsymbol{\xi}}_a = \mathbf{0} \tag{7.189}$$

*Ultimele trei condiţii sînt astfel alese încît axele să se rotească odată cu molecula; acestea sînt*:

$$\sum_a m_a \mathbf{R}_a^e \times \mathbf{R}_a = \mathbf{0}. \tag{7.190}$$

*Prin derivare în raport cu timpul se ajunge la*:

$$\sum_a m_a \dot{\mathbf{R}}_a^e \times \mathbf{R}_a + \sum_a m_a \mathbf{R}_a^e \times \dot{\mathbf{R}}_a = \mathbf{0}$$

$$\sum_a m_a (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a^e) \times \mathbf{R}_a + \sum_a m_a \mathbf{R}_a^e \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a) + \sum_a m_a \mathbf{R}_a^e \times \dot{\boldsymbol{\xi}}_a = \mathbf{0}$$

$$\boldsymbol{\omega} \times \sum_a m_a (\mathbf{R}_a^e \times \mathbf{R}_a) + \sum_a m_a (\mathbf{R}_a^e \times \dot{\boldsymbol{\xi}}_a) = \mathbf{0} \tag{7.191}$$

$$\sum_a m_a \mathbf{R}_a^e \times \dot{\boldsymbol{\xi}}_a = \mathbf{0}$$

Scopul nostru este de a scrie energia cinetică totală (nu numai de vibraţie) prin introducerea coordonatelor normale definite anterior (7.170) şi (7.143):

$$\mathbf{Q} = \mathbf{KS} = \dot{\mathbf{K}}\mathbf{B}\boldsymbol{\xi}$$

Vectorul vitezei totale a atomului poate fi exprimat prin suma:

$$\mathbf{V}_a = \dot{\mathbf{c}} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a + \dot{\boldsymbol{\xi}}_a \tag{7.192}$$

Atunci energia cinetică devine :

$$2T = \sum_a m_a \mathbf{V}_a \cdot \mathbf{V}_a = \dot{\mathbf{c}} \cdot \dot{\mathbf{c}} \sum_a m_a + \sum_a m_a(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a) + \sum_a m_a \dot{\boldsymbol{\xi}}_a \cdot \dot{\boldsymbol{\xi}}_a + \tag{7.193a}$$

$$+ 2 \sum_a m_a \dot{\mathbf{c}} \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a) + 2 \sum_a m_a \dot{\mathbf{c}} \cdot \dot{\boldsymbol{\xi}}_a + 2 \sum_a m_a (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a) \cdot \dot{\boldsymbol{\xi}}_a \tag{7.193b}$$

Reamintind proprietatea vectorială :

$$\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}$$

se găsește :

$$2T = \dot{\mathbf{c}} \cdot \dot{\mathbf{c}} \sum_a m_a + \sum_a m_a(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a) + \sum_a m_a \dot{\boldsymbol{\xi}}_a \cdot \dot{\boldsymbol{\xi}}_a +$$

$$+ 2(\dot{\mathbf{c}} \times \boldsymbol{\omega}) \cdot \sum_a m_a \mathbf{R}_a + 2\dot{\mathbf{c}} \cdot (\sum_a m_a \dot{\boldsymbol{\xi}}_a) + 2\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_a m_a(\mathbf{R}_a \times \dot{\boldsymbol{\xi}}_a) \tag{7.194}$$

Deoarece prin condițiile Eckart (7.188) — (7.190) :

$$\sum_a m_a \mathbf{R}_a = \sum_a m_a \dot{\boldsymbol{\xi}}_a = \sum_a m_a (\mathbf{R}_a^e \times \dot{\boldsymbol{\xi}}_a) = 0$$

termenii al patrulea și al cincilea se anulează iar al șaselea poate fi simplificat. Rămîn numai primii trei termeni, care corespund respectiv energiilor de translație, rotație și vibrație ; ultimul termen, care este termenul de cuplaj rotație-vibrație, este denumit și termen Coriolis. Se poate aplica următoarea partiție a energiei cinetice totale :

Pentru contribuția translației :

$$2T_t = \sum_a m_a(\dot{\mathbf{c}} \cdot \dot{\mathbf{c}}). \tag{7.195a}$$

Pentru contribuția rotației :

$$2T_r = \sum_a m_a(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a). \tag{7.195b}$$

Pentru contribuția vibrației :

$$2T_v = \sum_a m_a \boldsymbol{\xi}_a \cdot \dot{\boldsymbol{\xi}}_a. \tag{7.195c}$$

Pentru contribuția Coriolis :

$$T_c = \boldsymbol{\omega} \sum_a m_a(\dot{\boldsymbol{\xi}}_a \times \dot{\boldsymbol{\xi}}_a). \tag{7.195d}$$

Pentru energia cinetică totală :

$$T = T_t + T_r + T_v + T_c \tag{7.195e}$$

Se va dezvolta acum fiecare contribuţie la energia cinetică totală în raport cu coordonatele normale şi se va introduce notaţia matriceală.

## 7.6.2. Energia de translaţie a centrului de masă ($T_t$)

Definind o matrice diagonală 3×3, **m** cu :

$$(m_{hh}) = \sum_a m_a \qquad \forall h = 1,3 \qquad \text{sau} \qquad h = x, y, z$$

energia asociată cu translaţia întregului sistem are forma :

$$2T_t = \dot{\mathbf{c}}' \cdot \mathbf{m} \cdot \dot{\mathbf{c}} \tag{7.196}$$

## 7.6.3. Energia cinetică de rotaţie ($T_r$)

Pentru a exprima produsul vectorial în funcţie de matrice, se introduc trei matrice parţiale $\mathbf{I}_a^x$, $\mathbf{I}_a^y$ şi $\mathbf{I}_a^z$ (matricele în notaţia Levi-Civita) pentru fiecare atom :

$$\mathbf{I}_a^x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{I}_a^y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{I}_a^z = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{7.197}$$

şi trei matrice cvasidiagonale : $\mathbf{I}^x$, $\mathbf{I}^y$ şi $\mathbf{I}^z$ (matrice patrate $3N \times 3N$) în care fiecare bloc reprezintă matricele parţiale :

$\mathbf{I}_a^x$, $\mathbf{I}_a^y$ şi $\mathbf{I}_a^z$.

$$\mathbf{I}^f = \begin{pmatrix} \mathbf{I}_1^f & & & 0 \\ & \mathbf{I}_2^f & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \mathbf{I}_N^f \end{pmatrix} \tag{7.198}$$

Dacă în locul componentelor $x, y, z$ se introduc componentele $f$, $g$ sau $h$, energia de rotaţie devine :

$$2T_r = \sum_f \sum_a m_a(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a)_f^2 \tag{7.199}$$

unde $(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a)_f$ reprezintă componenta $f$ a vectorului $(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a)$.

Atunci :

$$2T_r = \sum_f \sum_a m_a(\boldsymbol{\omega}'\mathbf{I}_a^f\mathbf{R}_a)^2 = \sum_f \sum_g \omega_f \mathbf{I}_{fg}\omega_g = \boldsymbol{\omega}'\mathbf{I}\boldsymbol{\omega} \quad (7.200)$$

cu :

$$\mathbf{I}_{fg} = \mathbf{R}'(\mathbf{I}^f)\,\mathbf{M}(\mathbf{I}^g)'\,\mathbf{R}.$$

**I**, matricea simetrică patrată 3×3 nu este altceva decît tensorul momentelor de inerție instantanee. Dacă acum se scindează vectorul **R** în cele două componente $\mathbf{R}_e$ și $\xi$, se găsește :

$$I_{fg} = (\mathbf{R}_e + \boldsymbol{\xi})'\,(\mathbf{I}^f)\,\mathbf{M}(\mathbf{I}^g)'\,(\mathbf{R}_e + \boldsymbol{\xi}) = J_{fg}^{(0)} + \boldsymbol{\xi}'\mathbf{J}_{fg,\xi}^{(1)} + \boldsymbol{\xi}'\mathbf{J}_{fg,\xi}^{(2)}\boldsymbol{\xi} \quad (7.201)$$

Se presupun următoarele definiții :

(a)
$$J_{ef}^{(0)} = \mathbf{R}_e'(\mathbf{I}^f)\,\mathbf{M}(\mathbf{I}^g)'\,\mathbf{R}_e \quad (7.202a)$$

care este tensorul momentelor de inerție al structurii de referință ; dacă a fost diagonalizat printr-o alegere potrivită a axelor în configurația moleculară de referință, el devine :

$$J_{ff}^{(0)} = \sum_a m_a(g_a^{e^2} + h_a^{e^2}) \qquad f \neq g \neq h \quad (7.202b)$$

$$J_{fg}^{(0)} = -\sum_a m_a f_a^e g_a^e = 0 \qquad f \neq g \quad (7.202c)$$

(b)
$$\mathbf{J}_{fg,\xi}^{(1)} = 2(\mathbf{I}^f)\,\mathbf{M}(\mathbf{I}^g)'\,\mathbf{R}_e \quad (7.203)$$

(c)
$$\mathbf{J}_{fg,\xi}^{(2)} = (\mathbf{I}^f)\,\mathbf{M}(\mathbf{I}^g)' \quad (7.204)$$

Trebuie menționat că o expresie de același tip poate fi obținută în coordonatele normale $Q$ definite anterior :

$$I_{fg} = J_{fg}^{(0)} + \mathbf{Q}'\mathbf{J}_{fg,Q}^{(1)} + \mathbf{Q}'\mathbf{J}_{fg,Q}^{(2)}\mathbf{Q} \quad (7.205)$$

cu :

$$\mathbf{J}_{fg,Q}^{(1)} = \mathbf{L}'\mathbf{A}'\mathbf{J}_{fg,\xi}^{(1)} \quad (7.206)$$

și :

$$\mathbf{J}_{fg,Q}^{(2)} = \mathbf{L}'\mathbf{A}'\mathbf{J}_{fg,\xi}^{(2)}\mathbf{A}\mathbf{L} \quad (7.207)$$

astfel incît se poate scrie :

$$\mathbf{J}_{fg,Q}^{(1)} = \left\{\left(\frac{\partial I_{fg}}{\partial Q_i}\right)_e\right\} \quad \text{și} \quad J_{fg,Q}^{(2)} = \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial^2 I_{fg}}{\partial Q_i\,\partial Q_j}\right)_e\right\} \quad (7.208)$$

$\mathbf{J}_{fg,Q}^{(1)}$ și $\mathbf{J}_{fg,Q}^{(2)}$ sînt termenii de distorsiune de ordinul întîi și respectiv doi ai mișcării de rotație.

### 7.6.4. Energia cinetică de vibrație ($T_v$)

După cum s-a găsit anterior, energia cinetică pentru mișcarea de vibrație poate fi scrisă în raport cu coordonatele normale ca :

$$2T_v = \dot{\mathbf{Q}}'\dot{\mathbf{Q}} \tag{7.209}$$

### 7.6.5. Energia de cuplaj Coriolis ($T_c$)

Metoda prezentată mai sus pentru termenul de rotație poate fi aplicată și în acest caz ; atunci :

$$T_c = \sum_f \omega_f \sum_a m_a (\boldsymbol{\xi}_a \times \dot{\boldsymbol{\xi}}_a)_f = \sum_f \omega_f \sum_a m_a (\boldsymbol{\xi}_a' \mathbf{I}_a^f \dot{\boldsymbol{\xi}}_a) = \sum_f \omega_f \boldsymbol{\xi}' \mathbf{M}(\mathbf{I}^f) \dot{\boldsymbol{\xi}} \tag{7.210}$$

Trecînd la coordonate normale se obține :

$$T_c = \sum_f \omega_f \mathbf{Q}' \boldsymbol{\zeta}^f \dot{\mathbf{Q}} \tag{7.211}$$

unde $\boldsymbol{\zeta}^f$ reprezintă matricele de cuplare Meal-Polo :

$$\boldsymbol{\zeta}^f = \mathbf{L}'\mathbf{A}'\mathbf{M}(\mathbf{I}^f)\mathbf{A}\mathbf{L} \tag{7.212}$$

În final, este convenabil să se introducă o matrice auxiliară de cuplaj **Z**, definită prin :

$$\mathbf{Z} = \begin{pmatrix} \mathbf{Q}'\boldsymbol{\zeta}^x \\ \mathbf{Q}'\boldsymbol{\zeta}^y \\ \mathbf{Q}'\boldsymbol{\zeta}^z \end{pmatrix} \tag{7.213}$$

Astfel termenul Coriolis devine :

$$T_c = \boldsymbol{\omega}'\mathbf{Z}\dot{\mathbf{Q}} \tag{2.214}$$

### 7.6.6. Energia cinetică totală ($T$)

Grupînd matricele definite mai sus astfel încît :

$$\boldsymbol{\alpha} = \left(\begin{array}{c:c:c} \mathbf{E} & \mathbf{Z}' & \mathbf{0} \\ \hdashline \mathbf{Z} & \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \hdashline \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{m} \end{array}\right) \tag{7.215}$$

$$\boldsymbol{\eta} = \begin{pmatrix} \mathbf{Q} \\ \boldsymbol{\theta} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} \text{ și } \dot{\boldsymbol{\eta}} = \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{Q}} \\ \boldsymbol{\omega} \\ \dot{\mathbf{c}} \end{pmatrix} \tag{7.216}$$

de dimensiuni :

$$\mathbf{E}: \quad (3N-6)\times(3N-6)$$

$$\mathbf{Z}: \quad (3)\times(3N-6)$$

$$\mathbf{I} \text{ și } \mathbf{m}: \quad (3)\times(3)$$

$$\mathbf{Q}: \quad (3N-6)\times(1)$$

$$\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\omega} \text{ și } \mathbf{c}: \quad (3)\times(1)$$

se obține expresia energiei cinetice (care se adaugă la ecuațiile (7.196), (7.200), (7.209) și (7.214) :

$$2T = \dot{\boldsymbol{\eta}}'\boldsymbol{\alpha}\dot{\boldsymbol{\eta}} \tag{7.217}$$

$T$ poate fi exprimat în funcție de momentele conjugate coordonatelor $Q_i(P_i)$, $c_f(p_f)$ și de componentele $(m_f)$ ale momentului unghiular total :

$$\boldsymbol{\pi} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\eta}} = \boldsymbol{\alpha}\dot{\boldsymbol{\eta}} = \begin{pmatrix} \mathbf{P} \\ \hdashline \mathbf{m} \\ \hdashline \mathbf{p} \end{pmatrix} \tag{7.218}$$

atunci :

$$\dot{\boldsymbol{\eta}} = \boldsymbol{\alpha}^{-1}\cdot\boldsymbol{\pi} \tag{7.219}$$

și

$$2T = \boldsymbol{\pi}'\boldsymbol{\alpha}^{-1}\boldsymbol{\pi} \tag{7.220}$$

*Relația între vitezele unghiulare* :

$$\boldsymbol{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix} \text{ și } \dot{\boldsymbol{\theta}} = \begin{pmatrix} \dot{\theta} \\ \dot{\varphi} \\ \dot{\chi} \end{pmatrix}$$

*are forma* $\omega = \rho\dot{\theta}$, *sau* [43] :

$$\boldsymbol{\omega} = \begin{pmatrix} \sin\chi & -\sin\theta\cos\chi & 0 \\ \cos\chi & \sin\theta\sin\chi & 0 \\ 0 & \cos\theta & 1 \end{pmatrix}\dot{\boldsymbol{\theta}} \tag{7.221}$$

*și relația inversă:* $\boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{\rho}^{-1}\boldsymbol{\omega}$ este :

$$\dot{\boldsymbol{\theta}} = \begin{pmatrix} \sin\chi & \cos\chi & 0 \\ \dfrac{\cos\chi}{\sin\theta} & \dfrac{\sin\chi}{\sin\theta} & 0 \\ \dfrac{\cos\chi}{\mathrm{tg}\,\theta} & -\dfrac{\sin\chi}{\mathrm{tg}\,\theta} & 1 \end{pmatrix} \boldsymbol{\omega} \tag{7.222}$$

*Astfel, componentele momentului unghiular m sînt corelate cu momentele conjugate ale unghiurilor euleriene prin relația* :

$$m_f = \frac{\partial T}{\partial \omega_f} (\nabla_{\omega}\dot{\boldsymbol{\theta}}') (\nabla_{\dot{\theta}} T)$$
$$\boldsymbol{m} = (\boldsymbol{\rho}^{-1})'\mathbf{p}_{\theta} \tag{7.223}$$

Dacă se scrie în mod explicit expresia momentului ca :

$$2T = \dot{\boldsymbol{\eta}}'\boldsymbol{\alpha}\dot{\boldsymbol{\eta}} = \dot{\mathbf{Q}}'\dot{\mathbf{Q}} + \boldsymbol{\omega}'\mathbf{Z}\dot{\mathbf{Q}} + \dot{\mathbf{Q}}'\mathbf{Z}'\boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\omega}'\mathbf{I}\boldsymbol{\omega} + \dot{\mathbf{e}}'\mathbf{m}\dot{\mathbf{e}} \tag{7.224}$$

se poate obține prin derivare :

$$\mathbf{P} = \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}} = \dot{\mathbf{Q}} + \mathbf{Z}'\boldsymbol{\omega} \tag{7.225}$$

$$\boldsymbol{m} = \frac{\partial T}{\partial \omega} = \mathbf{Z}\dot{\mathbf{Q}} + \mathbf{I}\boldsymbol{\omega} \tag{7.226}$$

sau, din (7.225) :

$$\dot{\mathbf{Q}} = \mathbf{P} - \mathbf{Z}'\boldsymbol{\omega}$$
$$\boldsymbol{m} = \mathbf{Z}\mathbf{P} + (\mathbf{I} - \mathbf{Z}\mathbf{Z}')\boldsymbol{\omega} \tag{7.227}$$

și definind :

$$\mathbf{I}^* = \mathbf{I} - \mathbf{Z}\mathbf{Z}' \tag{7.228}$$

$$\boldsymbol{m} = \mathbf{Z}\mathbf{P} + \mathbf{I}^*\boldsymbol{\omega} \tag{7.229}$$

$$\mathbf{p} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\mathbf{e}}} = \mathbf{m}\dot{\mathbf{e}} \tag{7.230}$$

energia cinetică totală devine :

$$2T = \mathbf{P}'\mathbf{P} + \boldsymbol{\omega}'\mathbf{I}^*\boldsymbol{\omega} + \mathbf{p}'\mathbf{m}^{-1}\mathbf{p} \tag{7.231}$$

Este convenabil să se introducă vectorul $\boldsymbol{m}^*$ definit prin :

$$\boldsymbol{m}^* = \mathbf{I}^*\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{m} - \mathbf{ZP} \tag{7.232}$$

Expresia finală a energiei cinetice totale este de forma :

$$2T = \mathbf{P}'\mathbf{P} + \boldsymbol{m}^{*\prime}\mathbf{I}^{*-1}\boldsymbol{m}^* + \mathbf{p}'\mathbf{m}^{-1}\mathbf{p}. \tag{7.233}$$

Tensorul momentelor de inerţie modificat $\mathbf{I}^*$ şi inversul său capătă forme mai simple. Dacă se separă termenii care depind de $\mathbf{Q}$ în termeni de ordinul zero, întîi şi doi :

$$\mathbf{I}^* = \mathbf{I} - \mathbf{ZZ}' = \mathbf{I}^{(0)} + \mathbf{I}^{(1)} + \mathbf{I}^{(2)} \tag{7.234}$$

unde :

$$I_{fg}^{(0)} = \mathbf{J}_{fg}^{(0)} \tag{7.235}$$

$$I_{fg}^{(1)} = \mathbf{Q}'\mathbf{J}_{fg,Q}^{(1)} \tag{7.236}$$

$$I_{fg}^{(2)} = \mathbf{Q}'(\mathbf{J}_{fg,Q}^{(2)} - \boldsymbol{\zeta}^f\boldsymbol{\zeta}^{g\prime})\mathbf{Q} \tag{7.237}$$

ultimul termen poate fi redus pe baza ecuaţiilor (7.207), (7.212), (7.166) şi (7.178) :

$$\begin{aligned}\mathbf{I}_{fg}^{(2)} &= \mathbf{Q}'[\mathbf{L}'\mathbf{A}'(\mathbf{I}^f)\mathbf{M}(\mathbf{I}^g)'\mathbf{AL} - \mathbf{L}'\mathbf{A}'\mathbf{M}(\mathbf{I}^f)\mathbf{ALL}'\mathbf{A}'(\mathbf{I}^g)'\mathbf{MAL}]\,\mathbf{Q} = \\ &= \mathbf{Q}'[\mathbf{L}'\mathbf{A}'\mathbf{M}^{1/2}(\mathbf{I}^f)\,(\mathbf{E} - \mathbf{M}^{1/2}\mathbf{AGA}'\mathbf{M}^{1/2})\,(\mathbf{I}^g)'\mathbf{M}^{1/2}\mathbf{AL}]\,\mathbf{Q} = \\ &= \mathbf{Q}'\,[\mathbf{I}'(\mathbf{I}^f)\mathbf{I}_{rt}\mathbf{I}_{rt}'(\mathbf{I}^g)'\mathbf{I}]\mathbf{Q}\end{aligned} \tag{7.238}$$

Din condiţiile Eckart, fixînd direcţia axei, se găseşte :

$$\mathbf{I}_{fg}^{(2)} = \frac{1}{4}\sum_h \mathbf{Q}'\mathbf{J}_{fh,Q}^{(1)}\frac{1}{\mathbf{J}_{hh}^{(0)}}\mathbf{J}_{hg,Q}^{(1)\prime}\mathbf{Q} \tag{7.239}$$

sau :

$$\mathbf{I}^{(2)} = \frac{1}{4}\mathbf{I}^{(1)}(\mathbf{I}^{(0)})^{-1}\mathbf{I}^{(1)}. \tag{7.240}$$

Vom exprima în acelaşi mod tensorul invers, $\mathbf{I}^{*-1}$, separîndu-l în termeni care depind de $Q$ pînă la ordinul al doilea şi neglijînd ordinele superioare :

$$\boldsymbol{\mu}^* = (\mathbf{I}^*)^{-1} = (\boldsymbol{\mu}^{(0)} + \boldsymbol{\mu}^{(1)} + \boldsymbol{\mu}^{(2)} + \ldots) \tag{7.241}$$

Se poate scrie :

$$(\boldsymbol{\mu}^{(0)} + \boldsymbol{\mu}^{(1)} + \boldsymbol{\mu}^{(2)} + \ldots)\,(\mathbf{I}^{(0)} + \mathbf{I}^{(1)} + \mathbf{I}^{(2)})$$

Grupînd termenii de același ordin, toți termenii care depind de $Q$ trebuie să se anuleze ; se ajunge la următoarele relații :

$$(0) \qquad \boldsymbol{\mu}^{(0)}\mathbf{I}^{(0)} = \mathbf{E} \tag{7.242a}$$

$$(1) \qquad \boldsymbol{\mu}^{(0)}\mathbf{I}^{(1)} + \boldsymbol{\mu}^{(1)}\mathbf{I}^{(0)} = \mathbf{0} \tag{7.242b}$$

$$(2) \qquad \boldsymbol{\mu}^{(0)}\mathbf{I}^{(2)} + \boldsymbol{\mu}^{(1)}\mathbf{I}^{(1)} + \boldsymbol{\mu}^{(2)}\mathbf{I}^{(0)} = \mathbf{0} \tag{7.242c}$$

Urmează că $\boldsymbol{\mu}^{(1)}$ și $\boldsymbol{\mu}^{(2)}$ pot fi exprimate prin :

$$\boldsymbol{\mu}^{(1)} = -\boldsymbol{\mu}^{(0)}\mathbf{I}^{(1)}\boldsymbol{\mu}^{(0)} \tag{7.243}$$

$$\boldsymbol{\mu}^{(2)} = \frac{3}{4}\boldsymbol{\mu}^{(1)}\mathbf{I}^{(0)}\boldsymbol{\mu}^{(1)} \tag{7.244}$$

În tabelul 7.5 se redau unitățile utilizate pentru matricele definite, completînd tabelul 7.4, prezentat anterior.

*Tabelul 7.5*

Dimensiunea matricelor și vectorilor (continuarea tabelului 7.4)

| Vector sau matrice | Dimensiune |
|---|---|
| $\boldsymbol{\omega}$ | $T^{-1}$ |
| $\boldsymbol{\zeta}, \mathbf{J}_Q^{(2)}$ | Adimensional |
| $\mathbf{J}^{(0)}, \mathbf{I}^*, \mathbf{I}^{(0)}, \mathbf{I}^{(1)}, \mathbf{I}^{(2)}$ | $ML^2$ |
| $\mathbf{Z}, \mathbf{J}_Q^{(1)}$ | $M^{1/2}L$ |

## 7.7. Tratarea clasică a moleculei de apă

### 7.7.1. Moduri normale de vibrație

Înainte de a încheia această parte privind tratarea clasică a mișcării nucleelor în vecinătatea unei poziții de echilibru, se va prezenta o aplicație simplă a teoriei. Utilizînd setul de bază 6−31G al lui Pople, s-au efectuat calcule teoretice *ab initio*, în concordanță cu tehnica programării experimentelor, care au condus la expresia analitică a suprafeței de energie potențială pînă la ordinul al doilea (vezi paragrafele 7.2.2 și 7.3.3.4). Rezultatele sînt rezumate în următoarea formulă :

$$V(d_1d_2\theta) = -73{,}5934 - 1{,}0977(d_1 + d_2) - 0{,}4333\,\theta + 0{,}2962(d_1^2 + d_2^2) + \\ + 0{,}0846\,\theta^2 - 0{,}0122 d_1 d_2 + 0{,}0289(d_1 + d_2)\theta$$

$d_1$ și $d_2$ fiind două lungimi de legătură în unități atomice, $\theta$ — unghiul HOH în radiani și $V(d_1, d_2, \theta)$ — energia în unități atomice.

O formă analitică de acest tip conduce la un minim absolut (prin ecuația (7.126)) la $d_{1,e} = d_{2,e} = 1{,}7947$ u.a. și $\theta_e = 1{,}9460$ rad. Înlocuind acum $\theta$ prin $1{,}7947\ \theta$ și, după transformarea unităților, matricea constantelor de forță **H** poate fi exprimată în milidyne per angström prin :

$$\mathbf{H} = \begin{array}{c} d_1 \\ d_2 \\ d_e\theta \end{array} \overset{\begin{array}{ccc} d_1 & \quad d_2 & \quad d_e\theta \end{array}}{\begin{bmatrix} 9{,}2225 & & \\ -0{,}1901 & 9{,}2225 & \\ 0{,}2512 & 0{,}2512 & 0{,}8180 \end{bmatrix}}$$

Matricea **G** a lui Wilson, care corelează deplasarea carteziană cu cea internă, este de forma :

$$\mathbf{G}_{H_2O} = \begin{pmatrix} \mu_{H_1} + \mu_{O_3} & & \text{Sim.} \\ \mu_{O_3}\cos\theta_e & \mu_{H_2} + \mu_{O_3} & \\ -\mu_{O_3}\sin\theta_e & -\mu_{O_3}\sin\theta_e & \mu_{H_1} + \mu_{H_2} + \mu_{O_3}(1 - \cos\theta_e) \end{pmatrix}$$

În conformitate cu tabelul 7.3 și introducînd valoarea de echilibru a lui $\theta$, ($\theta_e$), se obțin următoarele rezultate :

$$\mathbf{G}_{H_2O} = \begin{pmatrix} 1{,}0548 & & \text{Sim.} \\ -0{,}0229 & 1{,}0548 & \\ -0{,}0582 & -0{,}0582 & 2{,}1553 \end{pmatrix}$$

exprimate în moli per gram. Se calculează acum produsul **GH** care trebuie diagonalizat pentru a obține modurile normale de vibrație :

$$\mathbf{GH} = \begin{pmatrix} 0{,}7176 & -0{,}4263 & 0{,}2116 \\ -0{,}4263 & 9{,}7176 & 0{,}2116 \\ 0{,}0157 & 0{,}0157 & 1{,}7338 \end{pmatrix}$$

Diagonalizarea matricei **G** conduce la următoarele valori proprii (toate pozitive) și vectori proprii :

$$\text{diag}(\gamma) = (2{,}1613\ \ 1{,}0777\ \ 1{,}0259)$$

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} -0{,}051 & -0{,}707 & 0{,}705 \\ -0{,}051 & 0{,}707 & 0{,}705 \\ 0{,}997 & 0{,}000 & 0{,}073 \end{pmatrix}$$

Pentru a diagonaliza produsul **GH**, se poate construi matricea transformării similare **W** :

$$\mathbf{W} = \mathbf{U}\gamma^{1/2} = \begin{pmatrix} -0{,}075 & -0{,}734 & 0{,}714 \\ -0{,}075 & 0{,}734 & 0{,}714 \\ 1{,}466 & 0{,}000 & 0{,}074 \end{pmatrix}.$$

În consecință, se găsesc vectorii și valorile proprii ale produsului **GH** :

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} -0{,}734 & 0{,}717 & -0{,}041 \\ 0{,}734 & 0{,}717 & -0{,}041 \\ 0{,}000 & 0{,}003 & 1{,}468 \end{pmatrix}$$

$$\mathrm{diag}\,(\Lambda) = (10{,}1436 \;\; 9{,}2918 \;\; 1{,}7328)$$

Matricea **K**, inversă lui **L**, este :

$$\mathbf{K} = \mathbf{L}^{-1} = \begin{pmatrix} -0{,}681 & 0{,}681 & 0{,}000 \\ 0{,}697 & 0{,}697 & 0{,}039 \\ -0{,}001 & -0{,}001 & 0{,}681 \end{pmatrix}$$

Matricea $\Lambda$ poate fi exprimată în $cm^{-1}$ :

$$\tilde{\nu}' = (4149 \;\; 3971 \;\; 1715)\ cm^{-1}$$

Matricea **K** redă mișcările moleculei corespunzătoare fiecăreia dintre frecvențele fundamentale de vibrație :

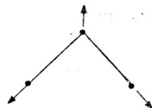
$$\mathbf{Q} = \mathbf{KS} \qquad \mathbf{Q} = \mathbf{KB}\xi$$

$\tilde{\nu}_1 :\ Q_1 = 0{,}681\ (d_2 - d_1)$

vibrația de întindere nesimetrică

$\nu_2 :\ Q_2 = 0{,}697(d_1 + d_2)$

vibrația de întindere simetrică



$\tilde{\nu}_3 : Q_3 = 0{,}681\ d_e\theta$

vibrația de deformare

### 7.7.2. Deplasarea izotopică

Aceeași analiză a fost efectuată pentru diferiți izotopi, rezultatele fiind redate în tabelul 7.6. Coeficientul de corelație $\rho^*$, care corelează frecvențele teoretice și experimentale, are valoarea $\rho^* = 0{,}968$, ceea ce arată că

*Tabelul 7.6*

Valori experimentale și teoretice pentru frecvențele fundamentale ($cm^{-1}$) ale unor izotopi ai moleculei de apă*)

| | $\tilde{\nu}_1$ | | $\tilde{\nu}_2$ | | $\tilde{\nu}_3$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Teoretic [3] | Experim. [45] | Teoretic [3] | Experim. [45] | Teoretic [3] | Experim. [45] |
| $H_2{}^{16}O$ | 4149 | 3756 | 3971 | 3652 | 1715 | 1595 |
| $D_2{}^{16}O$ | 3049 | 2788 | 2855 | 2671 | 1259 | 1178 |
| $HD^{16}O$ | 4067 | 3707 | 2945 | 2727 | 1504 | 1402 |
| $HT^{16}O$ | 4065 | 3720 | 2472 | — | 1428 | 1324 |
| $DT^{16}O$ | 2972 | 2735 | 2456 | — | 1164 | — |
| $T_2{}^{16}O$ | 2581 | 2370 | 2371 | — | 1061 | 996 |
| $H_2{}^{18}O$ | 4131 | 3743 | 3964 | 3647 | 1707 | 1586 |
| $D_2{}^{18}O$ | 3024 | 2764 | 2844 | 2657 | 1249 | 1169 |

*) $$\sigma^2(\tilde{\nu}_{exp}) = \frac{1}{n} \sum (\tilde{\nu}_{exp} - \langle \tilde{\nu}_{exp} \rangle)^2 = 9{,}53162 \times 10^5 \ cm^{-2}$$

$$\sigma^2(\tilde{\nu}_t - \tilde{\nu}_{exp}) = \frac{1}{n-1} \sum (\Delta\tilde{\nu} - \langle \Delta\tilde{\nu} \rangle)^2 = 0{,}59286 \times 10^5 \ cm^{-2}$$

cu $\langle \Delta\tilde{\nu} \rangle = 218 \ cm^{-1}$.

$$\rho^* = \sqrt{\left[1 - \frac{\sigma^2(\tilde{\nu}_t - \tilde{\nu}_{exp})}{\sigma^2(\tilde{\nu}_{exp})}\right]} = 0{,}968$$

$$f = \frac{\sigma^2(\tilde{\nu}_t - \tilde{\nu}_{exp})}{\sigma^2(\tilde{\nu}_{exp})} = 16{,}08$$

evaluările teoretice sînt destul de bune. În figura 7.23 se prezintă o diagramă de corelație între valorile experimentale și teoretice ; dacă eroarea medie a frecvențelor individuale este circa 218 $cm^{-1}$, corelația rămîne aproximativ liniară. Eroarea poate fi considerabil redusă [44] utilizînd calcule teoretice la nivele superioare nivelului SCF.

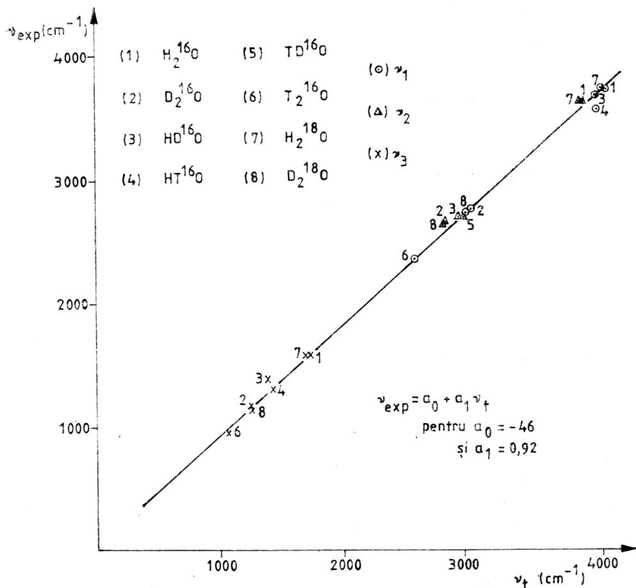



Fig. 7.23. — Corelarea între frecvențele fundamentale, experimentlae și teoretice pentru diferiți izotopi ai moleculei de apă.

### 7.7.3. Matricele Coriolis și de inerție

Vom calcula acum matricele care caracterizează rotația și termenii de cuplaj între rotație și vibrație. Sistemul de coordonate mobil, definit în raport cu structura de echilibru, este următorul :

$$R_e = \begin{pmatrix} 0,000 \\ 0,475 \\ 0,785 \\ 0,000 \\ 0,475 \\ -0,785 \\ 0,000 \\ -0,060 \\ 0,000 \end{pmatrix}$$

Tensorul momentelor de inerție corespunzător este diagonal și principalele lui componente sînt :

$$\operatorname{diag} \mathbf{J}^{(0)} = (1{,}754 \;\; 1{,}242 \;\; 0{,}512) \text{ g Å}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Valorile calculate pentru distorsiunile de rotație de ordinul întîi și doi, diferite de zero sînt :

$$\mathbf{J}_{xx}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0{,}000 \\ 2{,}649 \\ -0{,}005 \end{pmatrix}; \; \mathbf{J}_{yy}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0{,}000 \\ 1{,}879 \\ 1{,}200 \end{pmatrix}; \; \mathbf{J}_{zz}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0{,}000 \\ 0{,}770 \\ -1{,}206 \end{pmatrix}; \; \mathbf{J}_{yz}^{(1)} = \begin{pmatrix} 1{,}204 \\ 0{,}000 \\ 0{,}000 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{J}_{yy}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0{,}708 & 0{,}000 & 0{,}000 \\ 0{,}000 & 0{,}710 & 0{,}454 \\ 0{,}000 & 0{,}454 & 0{,}290 \end{pmatrix}; \; \mathbf{J}_{zz}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0{,}292 & 0{,}000 & 0{,}000 \\ 0{,}000 & 0{,}290 & -0{,}454 \\ 0{,}000 & -0{,}454 & 0{,}710 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{J}_{yz}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0{,}000 & 0{,}455 & 0{,}291 \\ 0{,}453 & 0{,}000 & 0{,}000 \\ -0{,}709 & 0{,}000 & 0{,}000 \end{pmatrix}; \; \mathbf{J}_{xx}^{(2)} = \begin{pmatrix} 1{,}000 & 0{,}000 & 0{,}000 \\ 0{,}000 & 1{,}000 & 0{,}000 \\ 0{,}000 & 0{,}000 & 1{,}000 \end{pmatrix}$$

Componentele tensorului momentului curent de inerție au forma

$$\mathbf{I}^{(1)} = \begin{pmatrix} 2{,}649 \, Q_2 & & \\ 0{,}000 & 1{,}879 \, Q_2 + 1{,}200 \, Q_3 & \\ 0{,}000 & 1{,}204 \, Q_1 & 0{,}770 \, Q_2 - 1{,}206 \, Q_3 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{I}^{(2)} = \begin{pmatrix} Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2 \\ 0{,}000 \\ 0{,}000 \end{pmatrix.$$

$$0{,}708 \; (Q_1^2 + Q_2^2) + 0{,}290 Q_3^2 + 0{,}908 \, Q_2 Q_3$$

$$\left. (0{,}908 \; Q_2 - 0{,}418 \, Q_3) Q_1 \quad 0{,}290 \, (Q_1^2 + Q_2^2) + 0{,}710 \, Q_3^2 - 0{,}90 \, Q_2 Q_3 \right)$$

$$\mathbf{ZZ}' = \begin{pmatrix} Q_1^2 + Q_3^2 & & \\ 0{,}000 & 0{,}000 & \\ 0{,}000 & 0{,}000 & 0{,}000 \end{pmatrix}$$

Similar, termenul Coriolis care nu se anulează devine :

$$\boldsymbol{\zeta}_x = \begin{pmatrix} 0{,}000 & -0{,}002 & -1{,}000 \\ 0{,}002 & 0{,}000 & 0{,}000 \\ 1{,}000 & 0{,}000 & 0{,}000 \end{pmatrix}$$

Astfel un termen de cuplaj între rotaţie şi vibraţie apare în principal pentru mişcarea în afara planului; energia cinetică de tip Coriolis corespunzătoare are forma:

$$T_c \simeq \omega_x(Q_3 - Q_1)\,\dot{Q}_3$$

Mişcarea de vibraţie nesimetrică ($Q_2$) are mică importanţă, deoarece corespunde unei mişcări de medie zero.

## 7.8. Tratarea cuantică a vibraţiei poliatomice pure

### 7.8.1. Ecuaţia nucleară generală

În acest paragraf se va extinde tratarea cuantică a vibraţiei armonice diatomice pentru cazul anarmonic poliatomic [46]. Deoarece diferenţa între nivelele de energie variază în limite largi de la un tip de energie la altul (energie de translaţie, de rotaţie, vibraţie sau electronică), funcţia de undă totală pentru mişcările atomilor se poate scrie ca un produs al funcţiilor de translaţie ($\psi_T$), rotaţie ($\psi_R$), vibraţie ($\psi_V$) şi electronice:

$$\Psi = \psi_T \cdot \psi_R \cdot \psi_V \cdot \psi_E \tag{7.245}$$

Expresia clasică a hamiltonianului se poate scrie în raport cu coordonatele $Q$ folosind expresiile deduse anterior pentru $T$ şi $V$ din ecuaţiile (7.169):

$$H = T + V = \frac{1}{2}\dot{Q}'\dot{Q} + \frac{1}{2}Q'\Lambda Q + f(Q) \tag{7.246}$$

unde $f(Q)$ reprezintă contribuţia anarmonică la potenţial în raport cu coordonatele normale, adică:

$$f(Q) = \frac{1}{6}\sum_{i,j,k}\frac{\partial^3 V}{\partial Q_i\,\partial Q_j\,\partial Q_k}Q_iQ_jQ_k + \frac{1}{24}\sum_{i,j,k,l}\frac{\partial^4 V}{\partial Q_i\,\partial Q_j\,\partial Q_k\,\partial Q_l}Q_iQ_jQ_kQ_l + \\ + \ldots = \sum_{i,j,k}\alpha_{ijk}^{(3)}Q_iQ_jQ_k + \sum_{i,j,k,l}\alpha_{ijkl}^{(4)}Q_iQ_jQ_kQ_l + \ldots \tag{7.247}$$

Folosind principiul de corespondenţă, ecuaţia (7.246) devine:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2}\Delta_Q^2 + \frac{1}{2}\mathbf{Q}'\Lambda\mathbf{Q} + f(Q) \tag{7.248}$$

așa încît ecuația undelor pentru vibrație capătă forma :

$$H\psi_V = \varepsilon_V \psi_V \tag{7.249}$$

Fie

$$\mathbf{z} = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{\Lambda}}{\hbar}\right)}\mathbf{Q} = \sqrt{\left[\frac{\sqrt{(2\boldsymbol{\alpha}^{(2)})}}{\hbar}\right]}\mathbf{Q} = \sqrt{\left(\frac{\boldsymbol{\omega}}{\hbar}\right)}\mathbf{Q} \tag{7.250}$$

în care $\Lambda$ ca și $\boldsymbol{\alpha}^{(2)}$ și $\boldsymbol{\omega}$ sînt matrici pătratice diagonale. Matricea $\Lambda$ este definită în ecuația (7.161) și $\omega$ în (7.164); prin analogie cu $\alpha^{(3)}$ și $\alpha^{(4)}$, $\alpha^{(2)}$ este egal cu $\Lambda/2$.

Introducînd (7.247), (7.248) și (7.250) în ecuația (7.249) se găsește :

$$\left[\nabla_z^2 - z'z - \frac{2\omega^{-1}}{\hbar} f(\sqrt{(\hbar\omega^{-1})}\,\mathbf{z}) + \frac{2\omega^{-1}}{\hbar}\varepsilon_V\right]\psi_V = 0 \tag{7.251}$$

sau dacă :

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \tag{7.252}$$

$$[\nabla_z^2 - z'z - \varepsilon_0^{-1} f(\sqrt{(\hbar\omega^{-1})}\,\mathbf{z}) + \varepsilon_V \cdot \varepsilon_0^{-1}]\,\psi_V = 0. \tag{7.253}$$

### 7.8.2. Aproximația armonică

Atîta timp cît termenul anarmonic $f(Q)$ nu există în (7.246) ecuația undelor (7.253) este separabilă în $m$ ecuații independente ($m$ fiind numărul de oscilatori), fiecare corespunzînd unui mod de vibrație armonic. Să presupunem că :

$$\psi_V(z_1 \ldots z_m) = \psi(z_1) \cdot \psi(z_2) \ldots \psi(z_m) \tag{7.254a}$$

și

$$\varepsilon_V = \varepsilon(1) + \varepsilon(2) + \ldots + \varepsilon(m) \tag{7.254b}$$

Atunci, ecuația (7.253) devine :

$$\left[\nabla_{z_i}^2 - z_i^2 + \frac{\varepsilon(i)}{\varepsilon_0(i)}\right]\psi(z_i) = 0 \quad \forall i \text{ de la } 1 \text{ la } m \tag{7.255}$$

Soluția acestui set de ecuații se cunoaște sub numele de funcția de undă a unui oscilator armonic nonrotitor *) (pentru molecula diatomică) :

$$\psi_{v_i}(z_i) = N_{v_i} \exp\left(-\frac{z_i^2}{2}\right) H_{v_i}(z_i). \tag{7.256}$$

*) funcția de undă a oscilatorului armonic pur neconsiderînd mișcarea de rotație.

în care $v_i$ reprezintă un număr întreg, pozitiv sau zero, $N_{v_i}$ constanta de normare și $H_{v_i}$ este funcția ortogonală Hermite de ordinul $v_i$.

Demonstrația acestei relații este simplă. Dacă folosim drept funcție de încercare produsul unei funcții Gauss, cu o funcție polinomială infinită :

$$\psi(z) = \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) H(z) = \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) \sum_{i=0}^{\infty} C_i z^i \qquad (7.257)$$

dubla ei diferențiere și introducerea în ecuația (7.255) conduce la :

$$\exp\left(-\frac{z^2}{2}\right)\left[H''(z) - 2zH'(z) + \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} - 1\right) H(z)\right] = 0$$

sau

$$\exp\left(-\frac{z^2}{2}\right)\left\{\sum_{i=2} C_i \left[i(i-1) z^{i-2} + \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} - 1 - 2i\right) z^i\right]\right.$$

$$\left. + C_1\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} - 3\right) z + C_0\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} - 1\right)\right\} = 0. \qquad (7.258)$$

Această expresie este satisfăcută pentru orice valoare $z$, dacă coeficienții corespunzători fiecărei puteri a lui $z$ se anulează. În acest fel, se găsește următoarea relație între toate valorile nedefinite ale coeficienților $C_i$

$$C_{i+2} = C_i \frac{2i + 1 - \varepsilon/\varepsilon_0}{(i+1)(i+2)} \qquad (7.259)$$

Mai rămîn două grade de libertate : $C_0$ și $C_1$; vom folosi două feluri de soluții corespunzînd respectiv unei funcții pare sau impare. În sfîrșit, dacă dorim ca funcția să fie convergentă pentru valori mari ale lui $z$, se vede din (7.259) că dezvoltarea infinită introdusă în (7.257) poate fi limitată dacă :

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 2v + 1 \qquad (7.260)$$

în care $v$ reprezintă un număr întreg pozitiv sau zero.

Funcția $H(z)$ astfel definită este cunoscută ca polinomul Hermite. În tabelul 7.7 sînt trecute primele funcții Hermite. Atît funcțiile pare

cît și cele impare sînt corelate prin următoarele relații de recurență (deduse din ecuațiile (7.259) și (7.260)) :

*Tabelul 7.7*

Primele funcții Hermite

| $v$ | $H_v(z)$ | $v$ | $H_v(z)$ |
|---|---|---|---|
| 0 | $1$ | 4 | $16z^4 - 48z^2 + 12$ |
| 1 | $2z$ | 5 | $32z^5 - 160z^3 + 120z$ |
| 2 | $4z^2 - 2$ | 6 | $64z^6 - 480z^4 + 720z^2 - 120$ |
| 3 | $8z^3 - 12z$ | 7 | $128z^7 - 1344z^5 + 3360z^3 - 1680z$ |

$$H_{v+1}(z) - 2zH_v(z) + 2vH_{v-1}(z) = 0 \qquad (7.261)$$

Dacă dorim ca funcția să fie normată se introduce în expresia generală constanta de normare $N_v$. Expresia finală pentru $\psi(z)$ este deci :

$$\psi_{v_i}(z_i) = N_{v_i} \exp\left(-\frac{z_i^2}{2}\right) H_{v_i}(z_i) \quad \forall i = 1 \text{ la } m$$

în care

$$N_{v_i} = \left[\frac{\sqrt{(1/\pi)}}{2^{v_i} v_i\,!}\right]^{1/2} \text{ astfel încît : } \int \psi^*_{v_i} \psi_{v_i} \, dz_i = 1 \qquad (7.262)$$

Energia de vibrație asociată oricăreia din aceste funcții este :

$$\varepsilon_i = (2\, v_i + 1)\ \varepsilon_0 = \left(v_i + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega. \qquad (7.263)$$

Singura diferență față de tratarea clasică rezidă în discontinuitatea nivelelor de vibrație.

Nivelele de vibrație moleculare sînt deci caracterizate de $m$ numere întregi : $V = \{v_1, \ldots, v_m\}$. Dacă toate aceste numere sînt zero, nivelul se numește *nivelul de zero*, dacă numai unul din numerele cuantice diferă de zero, nivelul ce rezultă se numește *fundamental*, dacă numărul cuantic diferit de zero este mai mare ca unitatea, nivelul se numește *nivel armonic*. Alte nivele de vibrație corespund *nivelelor de combinație*. Trebuie remarcat de asemenea că în aproximația armonică, atît tratarea clasică cît și cea cuantică, conduc la aceleași frecvențe $\{\omega_i\}$.

### 7.8.3. Perturbația anarmonică

În continuare vom considera termenul anarmonic $f(Q)$ ca o perturbație. Aplicînd metoda Rayleigh-Schrödinger este evident că primele două corecții sînt :

Corecția de ordinul întîi :

$$\Delta\, \varepsilon^{(1)}_V = \langle \psi^0_V | f(Q) | \psi^0_V \rangle \qquad (7.264)$$

Corecţia de ordinul doi:

$$\Delta \varepsilon_V^{(2)} = \sum_{V'} \frac{\langle \psi^0_{V'} | f(Q) | \psi^0_V \rangle \langle \psi^0_V | f(Q) | \psi^0_{V'} \rangle}{\varepsilon^0_V - \varepsilon^0_{V'}} \tag{7.265}$$

Elementele de matrice între funcţiile de undă vibraţionale neperturbate (armonice) ce apar în (7.264) şi (7.265) pot fi obţinute analitic sau numeric. În tabelul 7.8 sînt prezentate cîteva soluţii integrale utile pentru dezvoltări polinomiale ale lui $f(Q)$.

Să introducem explicit dezvoltarea în serie Taylor a potenţialului pînă la termenii de ordin patru (7.247). Energia de perturbare de ordinul întîi va fi:

$$\Delta \varepsilon_V^{(1)} = \sum_{ijk}^{m} \alpha^{(3)}_{ijk} \left\langle \prod_n^m \psi^{(0)}_{v_n}(Q_n) \,|\, Q_i Q_j Q_k \,|\, \prod_n^m \psi^{(0)}_{v_n}(Q_n) \right\rangle +$$

$$+ \sum_{ijkl}^{m} \alpha^{(4)}_{ijkl} \left\langle \prod_n^m \psi^{(0)}_{v_n}(Q_n) \,|\, Q_i Q_j Q_k Q_l \,|\, \prod_n^m \psi^{(0)}_{v_n}(Q_n) \right\rangle + \cdots$$

După cum se vede din tabelul 7.8, integralele impare dispar. Expresia se reduce la:

$$\Delta \varepsilon_V^{(1)} = \sum_i \alpha^{(4)}_{iiii} \langle v_i | Q_i^4 | v_i \rangle +$$

$$+ \sum_{i \neq j} \alpha^{(4)}_{iijj} \langle v_i | Q_i^2 | v_i \rangle \langle v_j | Q_j^2 | v_j \rangle + \ldots$$

şi (7.266)

$$\Delta \varepsilon_V^{(1)} = \sum_i \left(\frac{2\omega_i}{\hbar}\right)^{-2} 6\alpha^{(4)}_{iiii} \left[\left(v_i + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1}{4}\right] +$$

$$+ \sum_{i \neq j} \left(\frac{4\omega_i \omega_j}{\hbar^2}\right)^{-1} 4\alpha^{(4)}_{iijj} \left(v_i + \frac{1}{2}\right)\left(v_j + \frac{1}{2}\right)$$

Termenii cubici contribuie numai la perturbarea de ordinul doi. Pentru fiecare stare $V$ ($V = \{\ldots v_i, \ldots v_j, \ldots v_k \ldots\}$) se găsesc, conform tabelului 7.8, 18 termeni de interacţie:

$\alpha^{(3)}_{ijk}$ pentru $v'_i = v_i \pm 1$, $v'_j = v_j \pm 1$, $v'_k = v_k \pm 1$ (8 termeni)

$\alpha^{(3)}_{iij}$ pentru $v'_i = v_i \pm 2$ sau $v_i$, $v'_j = v_j \pm 1$ (6 termeni) (7.267)

$\alpha^{(3)}_{iii}$ pentru $v'_i = v_i \pm 3$ sau $v_i \pm 1$ (4 termeni)

*Tabelul 7.8*

Rezolvarea analitică a integralei :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_V^{0*} Q^n \psi_{V'}^0 \mathrm{d}Q\ ^{*)}$$

| $\langle \psi_V^0 \mid Q_n \mid \psi_{V'}^0 \rangle$ | Expresia rezultată **) |
|---|---|
| $\langle v \mid Q \mid v \rangle$ | $a_0$ |
| $\langle v \mid Q \mid v+1 \rangle$ | $a_1 \sqrt{(v+1)}$ |
| $\langle v \mid Q^2 \mid v+2 \rangle$ | $a_2 \sqrt{[(v+2)!/v!]}$ |
| $\langle v \mid Q^2 \mid v \rangle$ | $a_2 \times 2\left(v+\frac{1}{2}\right)$ |
| $\langle v \mid Q^3 \mid v+3 \rangle$ | $a_3 \sqrt{[(v+3)!/v!]}$ |
| $\langle v \mid Q^3 \mid v+1 \rangle$ | $a_3 \times 3(v+1)\sqrt{(v+1)}$ |
| $\langle v \mid Q^4 \mid v+4 \rangle$ | $a_4 \sqrt{[(v+4)!/v!]}$ |
| $\langle v \mid Q^4 \mid v+2 \rangle$ | $a_4 \times 4\left(v+\frac{3}{2}\right)\sqrt{[v+2)!/v!]}$ |
| $\langle v \mid Q^4 \mid v \rangle$ | $a_4 \times 6\left[\left(v+\frac{1}{2}\right)^2+\frac{1}{4}\right]$ |
| $\langle v \mid Q^5 \mid v+5 \rangle$ | $a_5 \sqrt{[(v+5)!/v!]}$ |
| $\langle v \mid Q^5 \mid v+3 \rangle$ | $a_5 \times 5(v+2)\sqrt{[(v+3)!/v!]}$ |
| $\langle v \mid Q^5 \mid v+1 \rangle$ | $a_5 \times 10\left[(v+1)^2+\frac{1}{2}\right]\sqrt{(v+1)}$ |
| $\langle v \mid Q^6 \mid v+6 \rangle$ | $a_6 \sqrt{[(v+6)!/v!]}$ |
| $\langle v \mid Q^6 \mid v+4 \rangle$ | $a_6 \times 6\left(v+\frac{5}{2}\right)\sqrt{[(v+4)!/v!]}$ |
| $\langle v \mid Q^6 \mid v+2 \rangle$ | $a_6 \times 15\left[\left(v+\frac{3}{2}\right)^2+\frac{3}{4}\right]\sqrt{[(v+2)!/v!]}$ |
| $\langle v \mid Q^6 \mid v \rangle$ | $a_6 \times 5\left(v+\frac{1}{2}\right)\left[4\left(v+\frac{1}{2}\right)^2+5\right]$ |
| $\langle v \mid Q^7 \mid v+7 \rangle$ | $a_7 \sqrt{[(v+7)!/v!]}$ |
| $\langle v \mid Q^7 \mid v+5 \rangle$ | $a_7 \times 7(v+3)\sqrt{[(v+5)!/v!]}$ |
| $\langle v \mid Q^7 \mid v+3 \rangle$ | $a_7 \times 21[(v+2)^2+1]\sqrt{[(v+3)!/v!]}$ |
| $\langle v \mid Q^7 \mid v+1 \rangle$ | $a_7 \times 35(v+1)[(v+1)^2+2]\sqrt{(v+1)}$ |
| $\langle v \mid Q^8 \mid v+8 \rangle$ | $a_8 \sqrt{[(v+8)!/v!]}$ |
| $\langle v \mid Q^8 \mid v+6 \rangle$ | $a_8 \times 8\left(v+\frac{7}{2}\right)\sqrt{[(v+6)!/v!]}$ |
| $\langle v \mid Q^8 \mid v+4 \rangle$ | $a_8 \times 28\left[\left(v+\frac{5}{2}\right)^2+\frac{5}{4}\right]\sqrt{[(v+4)!/v!]}$ |
| $\langle v \mid Q^8 \mid v+2 \rangle$ | $a_8 \times 56\left(v+\frac{3}{2}\right)\left[\left(v+\frac{3}{2}\right)^2+\frac{11}{4}\right]\sqrt{[(v+2)!/v!]}$ |
| $\langle v \mid Q^8 \mid v \rangle$ | $a_8 \times \frac{35}{8}\left[16\left(v+\frac{1}{2}\right)^4+56\left(v+\frac{1}{2}\right)^2+9\right]$ |

*) Elementele de matrice $\langle v \mid Q^n \mid v' \rangle$ în care $v \leqslant v'$ și $0 \leqslant n \leqslant 8$ nu au fost trecute în tabel fiind nule.

**) $a_n = (\hbar/2\omega)^{n/2}$.

### 7.8.4. Modelul de interacție

În afară de aproximația armonică o altă metodă constă în dezvoltarea funcției de undă de vibrație ca o combinație liniară de soluții armonice:

$$\psi_V(Q) = \sum_{\mu} C_{\mu} \psi^0_{V_{\mu}}(Q) \qquad (7.268)$$

în care $V_{\mu}$ reprezintă vectorul $\{v_{1\mu}, \ldots v_{p\mu}, \ldots v_{m\mu}\}$ care caracterizează starea proprie armonică $\mu$ și $\psi^0_{V_{\mu}}$ este produsul funcțiilor de undă armonice monodimensionale (ecuația (7.254a)):

$$\psi^0_{V_{\mu}}(Q) = \prod_{p=1}^{m} \psi^0_{V_{p\mu}}(Q_p) \qquad (7.269)$$

Integrînd ecuația vibrațională $H\psi_V = \varepsilon_V \psi_V$ în raport cu oricare funcție $\psi^0_V$, obținem setul de ecuații:

$$\sum_{\mu} C_{\mu}(\langle \psi^0_{V_{\nu}} | H | \psi^0_{V_{\mu}} \rangle - \varepsilon_V \langle \psi^0_{V_{\nu}} | \psi^0_{V_{\mu}} \rangle) = 0 \qquad (7.270)$$

în care

$$\langle \psi^0_{V_{\nu}} | \psi^0_{V_{\nu}} \rangle = \prod_p \langle \psi^0_{v_{p\nu}} | \psi^0_{v_{p\mu}} \rangle = \prod_p \delta(v_{p\nu}, v_{p\mu})$$

și

$$\langle \psi^0_{V_{\nu}} | H | \psi^0_{V_{\mu}} \rangle = \left\langle \prod_p \psi^0_{V_{p\nu}} | H | \prod_p \psi^0_{v_{p\mu}} \right\rangle$$

Să dezvoltăm prima ecuație, folosind ecuația (7.246):

$$H = \frac{1}{2} P^2 + \frac{1}{2} Q'\Lambda Q + f(Q)$$

(a) $$\langle \psi_{V_{\nu}} | P^2 | \psi_{V_{\mu}} \rangle = \sum_p \langle \psi_{V_{\nu}} | P_p^2 | \psi_{V_{\mu}} \rangle =$$

$$= \sum_p \langle \psi^0_{v_{p\nu}}(Q_p) | P_p^2 | \psi^0_{v_{p\mu}}(Q_p) \rangle \prod_{q \neq p} \langle \psi^0_{v_{q\nu}}(Q_q) | \psi^0_{v_{q\mu}}(Q_q) \rangle =$$

$$= \sum_p \langle v_{p\nu} | P_p^2 | v_{p\mu} \rangle \prod_{q \neq p} \langle v_{q\nu} | v_{q\mu} \rangle =$$

$$= \sum_p \langle v_{p\nu} | P_p^2 | v_{p\mu} \rangle \prod_{q \neq p} \delta(v_{q\nu}, v_{q\mu}) \qquad (7.271)$$

(b) $$\langle \psi^0_{V_{\nu}} | Q'\Lambda Q | \psi^0_{V_{\mu}} \rangle = \sum_p \lambda_p \langle \psi^0_{V_{\nu}} | Q_p^2 | \psi^0_{V_{\mu}} \rangle =$$

$$= \sum_p \lambda_p \langle v_{p\nu} | Q_p^2 | v_{q\mu} \rangle \prod_{q \neq p} \delta(v_{q\nu}, v_{q\mu}) \qquad (7.272)$$

Din tabelele 7.8 și 7.9 ultima contribuție rămasă este :

$$\frac{1}{2}\langle\psi^0_{V_\nu}|P^2+Q'\Lambda Q|\psi^0_{V_\mu}\rangle=\left[\sum_p \hbar\omega_p\left(v_p+\frac{1}{2}\right)\right]\left[\prod_p \delta(v_{p\nu},v_{p\mu})\right] \tag{7.273}$$

în care :

$$\omega_p=\sqrt{\lambda_p}$$

*Tabelul 7.9*

Rezolvarea analitică a integralei

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_V^{0*}\,\boldsymbol{P}^n\psi_V^0\,\mathrm{d}Q$$

în care $P$ reprezintă $(\hbar/i)\,\partial/\partial Q$*)

| Integrala | Rezultatul **) |
|---|---|
| $\langle v\,|\,\boldsymbol{P}\,|\,v+1\rangle$ | $b_1\mathrm{i}\sqrt{(v+1)}$ |
| $\langle v\,|\,\boldsymbol{P}^2\,|\,v+2\rangle$ | $-\,b_2\sqrt{[(v+2)!/v!]}$ |
| $\langle v\,|\,\boldsymbol{P}^2\,|\,v\rangle$ | $b_2 2\left(v+\frac{1}{2}\right)$ |

*) Elementele de matrice $\langle v\,|\,P\,|\,v'\rangle$ ne trecute în tabel se anulează pentru $v'\geqslant v$ și $n=1$ sau 2.
**) $b_n=(\hbar\,\omega/2)^{n/2}$.

Elementele de matrice nediagonale $\langle v\,|\,P^2\,|\,v+2\rangle$ și $\lambda\langle v\,|Q^2|\,v+2\rangle$ au valori absolute egale dar sînt opuse ca semn, iar elementele diagonale $\langle v\,|\,P^2\,|v\rangle$ și $\lambda\langle v\,|Q^2|\,v\rangle$ sînt egale :

$$\text{(c)}\quad \langle\psi^0_{V_\nu}|f(Q)|\,\psi^0_{V_\nu}\rangle=\left\langle\prod_p \psi^0_{v_{p\nu}}(Q_p)\,\middle|\,\sum_{ijk}\alpha^{(3)}_{ijk}Q_iQ_jQ_k+\right.$$

$$\left.+\sum_{ijkl}\alpha^{(4)}_{ijkl}\,Q_iQ_jQ_kQ_l+\ldots\,\middle|\,\prod_q \psi^0_{V_{q\mu}}(Q_q)\right\rangle \tag{7.274}$$

Coeficienții necunoscuți $C_\mu$ pot fi găsiți prin diagonalizarea matricii astfel generate :

$$||\,\psi^0_{V_\nu}\,|H-\varepsilon|\,\psi^0_{V_\mu}\rangle||=0 \tag{7.275}$$

Singura problemă rezidă în limitarea funcției de undă vibrațională în raport cu contribuțiile armonice. În tabelul 7.8 se arată că, dacă puterea cea mai mare a lui $Q$ în dezvoltarea în serie a potențialului este $q$,

toate integralele $\langle v|Q^q|v'\rangle$ dispar, exceptînd cazul în care $v'$ aparține intervalului $[v - q,\ v + q]$. Acest interval poate fi considerat ca definind prima vecinătate a stării $v$. În practică, stabilitatea valorilor proprii corespunzătoare stării $v$ de interes se atinge considerînd două sau trei vecinătăți (între $[v - 2q,\ v + 2q]$ și $[v - 3q,\ v + 3q]$).

### 7.8.5. Anumite valori caracteristice pentru mișcarea vibrațională

Punctul de întoarcere clasic în mișcarea de vibrație corespunde punctului în care viteza se anulează ($\dot{Q} = 0$). Există două astfel de puncte: primul ($Q^{(-)}$) pentru o valoare negativă a lui $Q$ și al doilea ($Q^{(+)}$) pentru o valoare pozitivă. În cazul unui oscilator armonic pur, trebuie ca în orice moment:

$$\hbar\omega_i\left(v_i + \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}\dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2}\omega_i^2 Q_i^2 \qquad \forall i \mid 1 \leqslant i \leqslant m \tag{7.276}$$

În acest caz este evident că pentru $\dot{Q}_i^{(\pm)} = 0$,

$$Q_i^{(\pm)} = \pm\sqrt{\left[\frac{\hbar(2v_i + 1)}{\omega_i}\right]} \tag{7.277}$$

Pentru un potențial anarmonic trebuie determinate rădăcinile următoarei ecuații:

$$\varepsilon(v_i) - V(Q^{(\pm)}) = 0 \tag{7.278}$$

Aceasta se poate face prin metoda Newton-Raphson. Pornind de la un termen curent, cît mai apropiat posibil de valoarea $Q^{(\pm)}$, se poate scrie folosind dezvoltarea Taylor:

$$\varepsilon(v_i) - V(Q^{(\pm)} + h) \simeq -\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}Q}\right)_{Q^{(\pm)}} h$$

în care deplasarea ($h$) față de punctul curent ($Q^{(\pm)} + h$) se aproximează prin:

$$h \simeq \frac{V(Q^{(\pm)} + h) - \varepsilon(v_i)}{(\mathrm{d}V/\mathrm{d}Q)_{Q^{(\pm)}+h}} \tag{7.279}$$

Se execută un calcul iterativ pînă cînd $h$ se anulează.

O altă valoare caracteristică este reprezentată de valoarea medie a coordonatei normale pentru oricare oscilație. Aceasta se obține rezolvînd integrala (care corespunde primului moment):

$$\langle Q_l\rangle = \langle\psi_V \mid Q_l \mid \psi_V\rangle \qquad \forall l = 1,\ n \tag{7.280}$$

În cazul modelului de interacție reiese că, dacă

$$\psi_V = \sum_i C_i \prod_p \psi^0_{pi}(Q_p)$$

conform tabelului 7.8 :

$$\langle Q_l \rangle = \sum_{ij} C_i C_j \langle v_{l_i} | Q_l | v_{l_j} \rangle \prod_{p \neq l} \delta(v_{p_i}, v_{p_j}) =$$

$$= \sqrt{\left(\frac{\hbar}{2\omega_l}\right) \sum_{ij} C_i C_j \sqrt{(v_{l_i} + 1)\, \delta(v_{l_i}, v_{l_j} \pm 1)} \prod_{p \neq l} \delta(v_{p_i}, v_{p_j})} \quad (7.281)$$

Pentru un oscilator armonic acest set de valori medii este zero; situația este diferită pentru cazul anarmonic.

Momentul de ordinul doi al vibrației dă valoarea dispersiei valorii coordonatei normale în jurul valorilor medii. Aceasta este o matrice pătratică simetrică de forma :

$$\langle \mathbf{Q}\mathbf{Q}' \rangle = \langle \psi_V | \mathbf{Q}\mathbf{Q}' | \psi_V | \rangle \quad (7.282)$$

În cazul vibrației armonice pure această matrice devine diagonală. Valoarea corespunzătoare oricărui oscilator este :

$$\langle Q_l^2 \rangle = \frac{\hbar}{\omega_l}\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (7.283)$$

Din punctul de vedere al termodinamicii statistice curente această cantitate se înlocuiește prin matricea $\Delta$ corelată cu densitatea spectrală, $\Delta$ fiind numită matricea amplitudinii pătratice medii și avînd elementele diagonale [47]

$$\Delta_k = Q_k^2 = \frac{\hbar}{2\omega_k} \coth\left(\frac{\hbar\omega_k}{2kT}\right) \quad (7.284)$$

În raport cu coordonatele interne se găsește :

$$\mathbf{\Sigma} = \mathbf{S}\mathbf{S}' = \mathbf{L}\Delta\mathbf{L}' \quad (7.285)$$

În raport cu coordonatele legate de $S$ prin transformarea $\mathbf{Q} = \mathbf{P}\mathbf{S}$, această matrice devine :

$$\mathbf{P} = \mathbf{q}\mathbf{q}' = \mathbf{R}\mathbf{\Sigma}\mathbf{R}'$$

În practică, amplitudinile pătratice medii pentru distanțele interatomice între atomii legați sau nelegați s-au dovedit cele mai interesante.

## 7.9. Tratarea cuantică a moleculei de hidrogen

### 7.9.1. Curba de energie potențială

În primul rînd trebuie găsită o formă analitică în scopul reproducerii valorilor tabelate ale curbei de energie potențială (fig. 7.24). Alegem urmă-

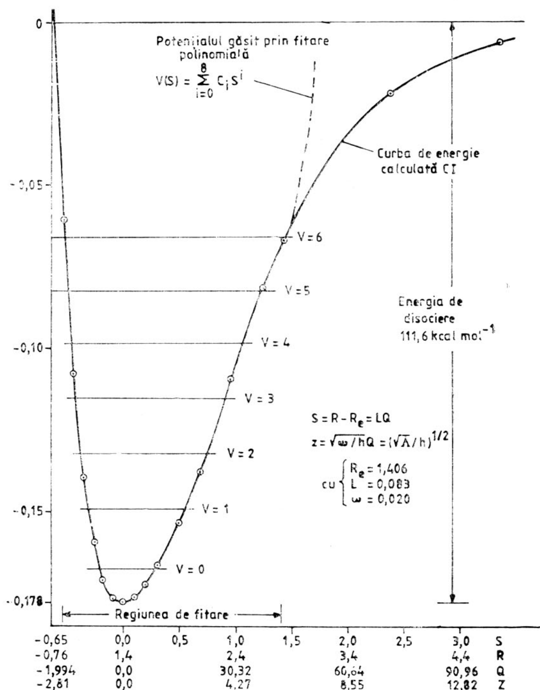



Fig. 7.24 — Fitarea curbei de energie potențială a moleculei de $H_2$ (în u.a.).

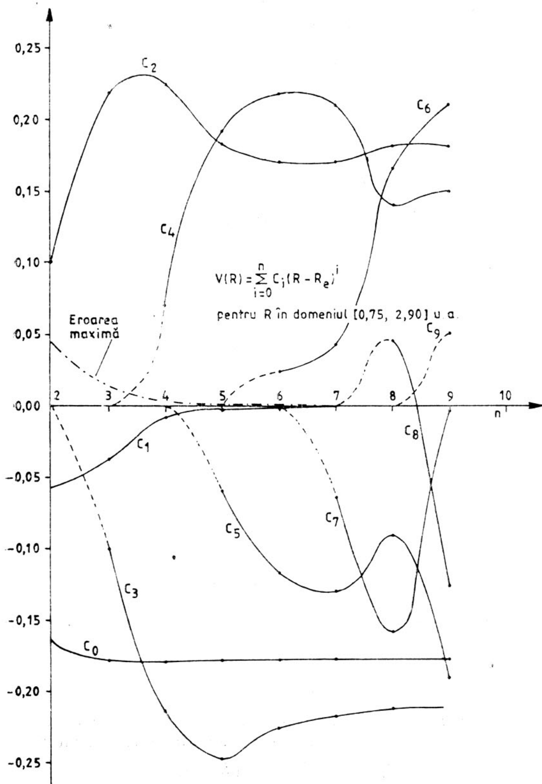



Fig. 7.25. — Dezvoltarea polinomială a curbei de energie potențială a $H_2$ (în u.a.).

toarea dezvoltare polinomială [1, 48]:

$$V(R) = \sum_{i=0}^{n} C_i(R - R_e)^i$$

În figura 7.25 se arată că, coeficienții de la $C_0$ la $C_4$ converg către o valoare fixă cînd $n$ crește către 8. Funcția analitică astfel generată reproduce corect curba de potențial între $R = 0,75$ u.a. și $R = 2,9$ u.a; devia-

ţia maximă este mai mică decît 0,1 kcal mol$^{-1}$. Pentru distanţa de echilibru şi pentru derivatele pînă la ordinul patru se vor folosi valorile :

$$R_e = 1{,}406 \text{ u.a.}$$

$$\left(\frac{d^2V}{dR^2}\right)_{R=Re} = 0{,}36208 \text{ u.a.}$$

$$\left(\frac{d^3V}{dR^3}\right)_{R=Re} = -1{,}28704 \text{ u.a.}$$

$$\left(\frac{d^4V}{dR^4}\right)_{R=Re} = 3{,}38294 \text{ u.a.}$$

### 7.9.2. Tratarea armonică

Să presupunem că molecula de $H_2$ este orientată în lungul axei $z$. Matricea **B** a lui Wilson va fi

$$\mathbf{B} = (0 \quad 0 \quad -1 \quad 0 \; 0 \quad +1)$$

Masa atomului de hidrogen este de 1,007825 g mol$^{-1}$ sau în unităţi atomice (în care masa electronului este 1), 1836,5396 u.a.

Relaţiile definite anterior se dau acum în unităţi atomice*) :

$$\mathbf{G} = \mathbf{B}\mathbf{M}^{-1}\mathbf{B}' \qquad = 1{,}0890 \times 10^{-3} \text{ u.a.}$$

$$\omega = \sqrt{\mathbf{\Lambda}} = \sqrt{(\mathbf{GH})} = 1{,}9857 \times 10^{-2} \text{ u.a.}$$

$$\mathbf{L} = \mathbf{G}^{1/2} \qquad = 3{,}3000 \times 10^{-2} \text{ u.a.}$$

Numărul de unde în cm$^{-1}$ este :

$$\tilde{\nu} = \frac{\omega}{2\pi c} = 4355{,}6 \text{ cm}^{-1}$$

Putem exprima acum derivatele de ordin superior ale energiei potenţiale în raport cu coordonatele interne, folosind coordonatele normale $Q$ :

$$Q = L^{-1}S = L^{-1}(R - R_e)$$

prin :

$$\left(\frac{d^3V}{dQ^3}\right)_e = L^3\left(\frac{d^3V}{dR^3}\right)_e = 4{,}6253 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$$

$$\left(\frac{d^4V}{dQ^4}\right)_e = L^4\left(\frac{dR^4}{dR^4}\right)_e = 4{,}0119 \times 10^{-6} \text{ u.a.}$$

*) 1 u. a. masă = 1822,2803 masă atomică, 1 u. a. timp = 2,418887·10$^{-17}$ s, viteza luminii $c$ = 2,9979251·10$^{10}$ cm s$^{-1}$, $\omega$ din unităţi atomice poate fi convertit în cm$^{-1}$ înmulţind cu 219474,3531.

### 7.9.3. Tratarea perturbațională

Corecția de ordinul întîi la energia de vibrație depinde de derivatele de ordinul patru prin expresia :

$$\Delta \varepsilon_v^{(1)} = \frac{1}{24}\left(\frac{d^4 V}{dQ^4}\right)_e \left(\frac{3\hbar^2}{2\omega^2}\right)\left[\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1}{4}\right] =$$

$$= 6{,}3592 \times 10^{-4}\left[\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1}{4}\right]$$

În raport cu numărul de unde se obține :

$$\Delta \tilde{\nu}_v^{(1)} = \frac{\Delta \varepsilon_v^{(1)}}{2\pi \hbar c} = 139{,}6 \text{ cm}^{-1}\left[\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1}{4}\right]$$

Pentru corecția de ordinul doi trebuie considerați încă patru termeni :

Primii doi sînt : $\frac{1}{6}\left(\frac{d^3 V}{dQ^3}\right)_e \frac{(\langle v|Q^3|v \pm 1\rangle)^2}{\pm 3\hbar\omega}$

Ultimii doi sînt : $\frac{1}{6}\left(\frac{d^3 V}{dQ^3}\right)_e \frac{(\langle v|Q^3|v \pm 3\rangle)^2}{\mp 3\hbar\omega}$.

Corecția totală de ordinul doi este de forma :

$$\Delta \varepsilon_v^{(2)} = \left[\frac{1}{24}\left(\frac{d^3 V}{dQ^3}\right)_e\right]^2 \frac{\hbar^2}{8\omega^4} f(v) = 4{,}7776 \times 10^{-5} f(v)$$

în care $f(v)$ este o funcție de numărul cuantic $v$. Conform tabelului 7.8 se găsește :

$$f(v = 0) = -11$$

$$f(v = 1) = -71$$

$$f(v = 2) = -191$$

Toate valo rile $f(v)$ pot fi găsite din expresia generală :

$$f(v) = -30\left[\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{7}{60}\right]$$

În cazul $H_2$ perturbarea de ordinul doi conduce la :

$$\Delta\tilde{\nu}_v^{(2)} = -314{,}6\left[\left(v+\frac{1}{2}\right)^2+\frac{7}{60}\right]\text{cm}^{-1}$$

Numărul de unde asociat oricărui nivel vibraţional devine :

$$\tilde{\nu}_v = \tilde{\nu}_v^{(0)} + \Delta\tilde{\nu}_v^{(1)} + \Delta\tilde{\nu}_v^{(2)} =$$

$$= -1{,}8 + 4355{,}6\left(v+\frac{1}{2}\right) - 175{,}0\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 \text{cm}^{-1}$$

### 7.9.4. Modelul de interacţie

În acest caz trebuie calculate elementele de matrice ale hamiltonianului pentru mişcarea de vibraţie între funcţiile armonice ($\psi_v^0$). În continuare, va fi folosită pentru energia potenţială aceeaşi dezvoltare limitată la termenii de ordinul patru discutată anterior deoarece reproduce corect, cel puţin în jurul minimului, curba de energie. Matricea $H_{ij} = \langle\psi_i^0|H|\psi_j^0\rangle$ este o matrice pătrată simetrică ($n\times n$) şi primii termeni sînt prezentaţi mai jos (cm$^{-1}$)

$(H_{ij}) =$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2247,5 | | | | | | |
| −640,7 | 6882,0 | | | | | |
| 197,1 | −1812,3 | 11795,2 | | | | |
| −523,2 | 569,1 | −3329,4 | 16987,3 | | | |
| 113,8 | −1046,3 | 1126,8 | −5126,0 | 22 458,2 | | |
| 0,0 | 254,5 | −1654,4 | 1870,3 | −7163,8 | 28207,9 | |
| 0,0 | 0,0 | 440,8 | −2339,7 | 2799,7 | −9417,1 | 34236,4 |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 673,4 | −3095,1 | 3914,9 | −11866,9 |
| 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 952,3 | −3915,1 | 5216,1 |

Diagonalizarea acestei matrici conduce la valorile şi vectorii proprii. Pentru a obţine convergenţa valorilor proprii către o valoare fixată se creşte dimensiunea matricii ($n$) după cum se vede din figura 7.26. Se obţine :

$$\tilde{\nu}_0 = 2\,143{,}0 \text{ cm}^{-1} \quad \text{cu } \psi_0 = 0{,}99\psi_0^{(0)} + 0{,}15\,\psi_1^{(0)} + 0{,}02\psi_2^{(0)}$$

$$\tilde{\nu}_1 = 6\,257{,}9 \text{ cm}^{-1} \quad \text{cu } \psi_1 = -0{,}15\psi_0^{(0)} + 0{,}91\psi_1^{(0)} + 0{,}37\psi_2^{(0)} +$$

$$+ 0{,}10\psi_3^{(0)} + 0{,}07\psi_4^{(0)}$$

Aceasta corespunde următoarei expresii:

$$\tilde{\nu}_v = -4{,}7 + 4355{,}6\left(v + \frac{1}{2}\right) - 120{,}4\left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

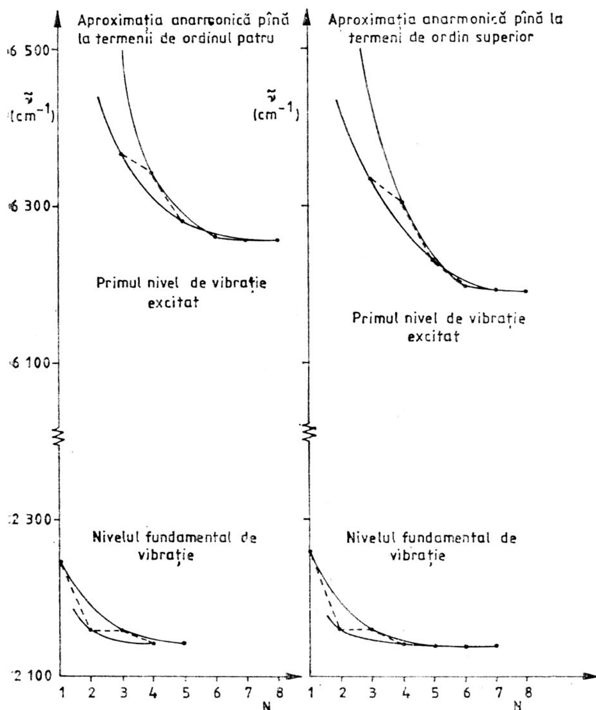



Fig. 7.26. — Convergența valorilor proprii în funcție de dimensiunea matricei de interacție.

O expresie similară se obține din rezultatele experimentale:

$$\tilde{\nu}_V = \omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

Pentru $H_2$, $\omega_e = 4395$ cm$^{-1}$ și $\omega_e x_e = 117{,}9$ cm$^{-1}$.

În final „contaminarea" anarmonică se observă din figura 7.27 comparînd funcția de undă calculată ($\psi_V$), cu contribuția armonică dominantă. Prin metoda precedentă s-au putut calcula anumite valori caracteristice pentru oscilație. Rezultatele sînt rezumate în tabelul 7.10.

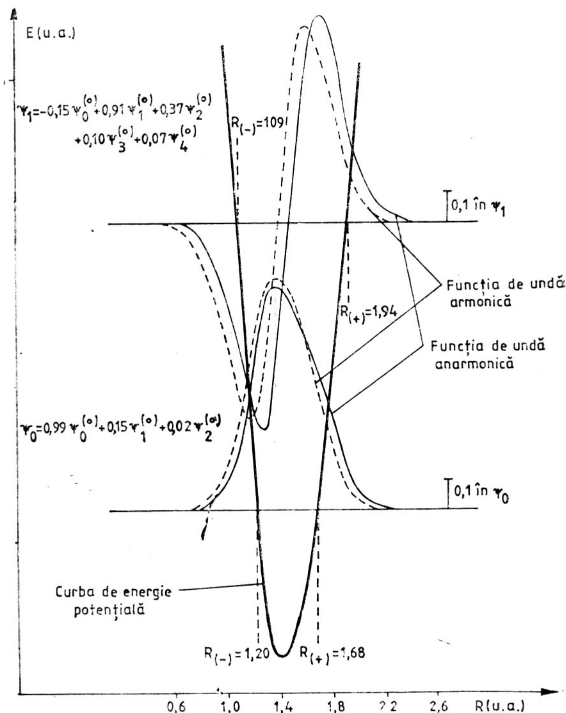



Fig. 7.27. — Funcția de undă de vibrație pentru molecula $H_2$.

Atît din figura 7.27, cît și din tabelul 7.10, se vede că mărimile caracteristice oscilatorului anarmonic sînt deplasate (cu $\pm$ 0,05 u.a. pentru $v = 0$ și cu $\pm$ 0,10 u.a. pentru $v = 1$) față de cel armonic.

Pe de altă parte, media pătratică a amplitudinii deplasării *(SS')* are aproximativ aceeași valoare ca deplasarea pătratică medie *($\langle S^2 \rangle$)*, deoarece la 298,16 K nivelul de vibrație fundamental este singurul nivel ocupat.

*Tabelul 7.10*

Anumite caracteristici ale mişcării de vibraţie a $H_2$ în aproximaţia de oscilator armonic şi anarmonic

| | $v = 0$ | | $v = 1$ | |
|---|---|---|---|---|
| | Armonic | Anarmonic | Armonic | Anarmonic |
| $R_{(-)}$ | 1,17 | 1,20 | 0,99 | 1,09 |
| $R_{(+)}$ | 1,63 | 1,68 | 1,81 | 1,94 |
| $\langle R \rangle$ | 1,41 | 1,46 | 1,41 | 1,54 |
| $\langle S_2 \rangle$ | 0,027 | 0,031 | 0,082 | 0,103 |
| $SS'$ | 0,031 | (caz armonic la 298,16 K) | | |

## 7.10. Tranziţia de dipol electric în spectrul vibronic

Cea mai satisfăcătoare tratare a sistemelor ce includ atît radiaţii cît şi materie este dată de Dirac [49].

Din cauza complexităţii acestei teorii vom prefera una mai simplă în care vor fi tratate numai absorbţia şi emisia indusă; legătura între aceste două fenomene şi emisia spontană este dată de coeficienţii Einstein [50].

### 7.10.1. Coeficientul Einstein

Să presupunem că un sistem molecular se caracterizează prin două nivele vibraţionale nedegenerate, $W_m$ (cel superior) şi $W_n$ (cel inferior). Frecvenţa radiaţiei emisă sau absorbită va fi:

$$\nu_{mn} = \frac{W_m - W_n}{h} \tag{7.286}$$

Să presupunem de asemenea că moleculele se găsesc într-un cîmp de radiaţie, pentru care probabilitatea ca în unitatea de volum să existe radiaţii cu frecvenţa cuprinsă între $\nu_{mn}$ şi $\nu_{mn} + d\nu$ este dată de funcţia de densitate $\rho(\nu_{mn})$. Conform teoriei lui Planck, densitatea emisiei de radiaţie la temperatura $T$ este:

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} (e^{h\nu/kT} - 1)^{-1} \tag{7.287}$$

Vom presupune acum că probabilitatea absorbţiei de radiaţie în unitatea de timp este:

$$B_{nm} \rho(\nu_{mn}) \tag{7.288a}$$

În mod similar, probabilitatea de emisie este :

$$A_{mn} + B_{mn}\rho(\nu_{mn}) \qquad (7.288b)$$

Coeficienții $A_{mn}$, $B_{mn}$ și $B_{nm}$ sînt, respectiv, coeficienții Einstein pentru emisia spontană, emisia indusă și absorbție. Din distribuția statistică se știe că populațiile stărilor de energie $m$ ($N_m$) și $n$ ($N_n$) sînt corelate prin expresia :

$$\frac{N_n}{N_m} = e^{-(W_n - W_m)/kT} = e^{h\nu_{mn}/kT} \qquad (7.289)$$

Dacă sistemul total, ce conține atît radiațiile cît și moleculele, este în echilibru, se poate scrie, considerînd (7.288),

$$N_n B_{nm}\rho(\nu_{mn}) = N_m[A_{mn} + B_{mn}\ \rho(\nu_{mn})] \qquad (7.290)$$

Atunci :

$$\rho(\nu_{mn}) = A_{mn}(B_{nm}e^{h\nu_{mn}/kT} - B_{mn})^{-1} \qquad (7.291)$$

Deoarece ecuația (7.291) trebuie să fie identică cu ecuația (7.287) trebuie presupuse următoarele relații între coeficienții Einstein :

$$B_{mn} = B_{nm} \qquad (7.292a)$$

$$A_{mn} = \frac{8\pi h\nu_{mn}^3}{c^3}B_{mn} \qquad (7.292b)$$

### 7.10.2. Coeficientul de absorbție în infraroșu

Pentru obținerea spectrelor în infraroșu, o celulă de lungime $l$, ce conține un gaz absorbant este supusă unui fascicul paralel de radiații de intensitate $I$. Descreșterea intensității datorită absorbției se consideră proporțională cu intensitatea incidentă și cu stratul străbătut. Astfel, legea experimentală a absorbției este :

$$-\mathrm{d}I = KI\mathrm{d}l \qquad (7.293)$$

în care $K$ este coeficientul de absorbție.

Pe de altă parte, considerînd coeficienții Einstein, putem scrie pentru viteza de tranziție în unitatea de volum :

$$(B_{nm}N_n - B_{mn}N_m)\ \rho(\nu_{mn}) \qquad (7.294)$$

Deoarece $B_{nm} = B_{mn}$, se obține pentru o energie de tranziție $h\nu_{mn}$ și pe unitatea de suprafață a secțiunii străbătute :

$$-\,\mathrm{d}I = h\nu_{mn}B_{mn}(N_n - N_m)\,\rho(\nu_{mn})\,\mathrm{d}l \qquad (7.295)$$

Intensitatea fluxului de radiații și densitatea sînt corelate prin :

$$I = c\rho \qquad (7.296)$$

Atunci :

$$K = \frac{h\nu_{mn}}{c}\,B_{mn}(N_n - N_m) \qquad (7.297)$$

Din mecanica statistică populațiile stărilor $n$ și $m$ ($N_n$ și $N_m$) sînt de forma :

$$N_n = \frac{N}{\Omega}\,\mathrm{e}^{-W_n/kT} \qquad (7.298)$$

în care :

$$\Omega = \sum_i \mathrm{e}^{-W_i/kT}$$

$\Omega$ fiind funcția de partiție și $N$ — numărul total de molecule din unitatea de volum.

### 7.10.3. Probabilități de tranziție

Să considerăm o moleculă într-o anumită stare inițială $|A_0\rangle$ la momentul $t_0$. Conform principiului de superpoziție, $|A_0\rangle$ poate fi considerată ca o combinație liniară a tuturor stărilor proprii posibile ale sistemului ($|i\rangle$) :

$$|A_0\rangle = \mathbf{a}_0|i\rangle \qquad (7.299)$$

Dacă sistemul este supus unui cîmp electromagnetic extern, hamiltonianul total al sistemului moleculă-cîmp va deveni dependent de timp ($H(t)$). Cu toate acestea, el poate fi descompus în două părți : prima ($E$) nu depinde explicit de timp, iar a doua este potențialul perturbator $V(t)$, dependent de timp și care determină interacția :

$$H(t) = E + V(t) \qquad (7.300)$$

Deoarece principiul superpoziției trebuie respectat în orice moment, putem scrie :

$$|A_t\rangle = \mathbf{T}|A_0\rangle \qquad (7.301)$$

în care **T** este un operator liniar ce depinde numai de $t$ și prezintă proprietatea :

$$\mathbf{T}^*\mathbf{T} = \mathbf{E} \tag{7.302}$$

(**T*** fiind complex conjugată lui **T**). Operatorul **T** este strîns corelat cu $V(t)$ și descrie ce se întîmplă în cazul unei interacții între moleculă și cîmpul exterior. Conform principiului descompunerii spectrale, probabilitatea de a găsi molecula într-o stare proprie anumită $|m\rangle$ este dată de pătratul coeficientului stării respective din dezvoltare. La orice moment de timp vom găsi :

$$P(|m\rangle) = |\langle m|A_t\rangle|^2 = |\langle m|T|A_0\rangle|^2 \tag{7.303}$$

Astfel probabilitatea de tranziție între stările $|n\rangle$ și $|m\rangle$ are forma :

$$P(n, m) = |\langle m|T|n\rangle|^2 \tag{7.304}$$

Mai rămîne de exprimat relația între $T$ și $H(t)$. Trecînd la cazul infinitesimal, prin $t \rightarrow t_0$ ;

$$\left(\frac{\mathrm{d}|A_t\rangle}{\mathrm{d}t}\right)_{t=t_0} = \lim_{t\rightarrow t_0}\frac{|A_t\rangle - |A_0\rangle}{t-t_0} = \left[\lim_{t\rightarrow t_0}\left(\frac{T-\mathbf{E}}{t-t_0}\right)\right]|A_0\rangle \tag{7.305}$$

Dacă înmulțim acest operator cu $\mathrm{i}\hbar$ și îl egalăm cu $H(t)$ se obține :

$$\mathrm{i}\hbar\,\frac{\mathrm{d}|A_t\rangle}{\mathrm{d}t} = H(t)|A_t\rangle$$

și

$$\mathrm{i}\hbar\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)|A_0\rangle = H(t)\,T|A_0\rangle$$

relație valabilă pentru orice funcție ket $|A_0\rangle$, atunci :

$$\mathrm{i}\hbar\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right) = H(t)\;T \tag{7.306}$$

Deoarece $H(t)$ conține numai o parte dependentă de timp ($V(t)$), este mai folositor de a corela direct pe $T$ cu $V$. Definind $\tau$ ca :

$$\boldsymbol{\tau} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}E(t-t_0)/\hbar}\mathbf{T} \tag{7.307}$$

ceea ce conduce prin diferențiere în raport cu timpul la :

$$\mathrm{i}\hbar\left(\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}t}\right) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}E(t-t_0)/\hbar}\left(\mathrm{i}\hbar\,\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} - ET\right)$$

şi reamintind ecuaţiile (7.306) şi (7.300), putem scrie:

$$i\hbar\left(\frac{d\tau}{dt}\right) = e^{iE(t-t_0)/\hbar}\, V(t)T \tag{7.308}$$

Definind acum $\mathscr{V}(t)$ ca:

$$\mathscr{V}(t) = e^{iE(t-t_0)/\hbar}\, V(t)e^{-iE(t-t_0)/\hbar} \tag{7.309}$$

ecuaţia (7.308) devine:

$$i\hbar\left(\frac{d\tau}{dt}\right) = \mathscr{V}(t)\tau \tag{7.310}$$

Observînd că $\tau$ şi $T$ sînt la fel de potrivite pentru determinarea probabilităţilor de tranziţie,

$$\langle m|\tau|n\rangle = e^{iE_m(t-t_0)/\hbar}\langle m|T|n\rangle$$

aşa încît:

$$P(n, m) = |\langle m|\tau|n\rangle|^2 \tag{7.311}$$

este echivalentă cu ecuaţia (7.304).

Să presupunem acum că $\mathscr{V}(t)$ este o cantitate mică comparativ cu $E$ şi să exprimăm pe $\tau$ în forma:

$$\tau = \mathbf{E} + \tau_1 + \ldots \tag{7.312}$$

(deoarece pentru $\mathscr{V} = 0$, s-ar obţine $\tau = 1$). Înlocuind o astfel de dezvoltare în expresia lui $d\tau/dt$ din ecuaţia (7.310) şi egalînd termenii de acelaşi ordin

$$i\hbar\,\frac{d\tau_1}{dt} = \mathscr{V}(t), \tag{7.313}$$

atunci

$$\tau_1 = \int_{t_0}^{t} d\tau_1 = -\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} \mathscr{V}(t)\, dt. \tag{7.314}$$

Pentru multe probleme practice, această expresie de ordinul întîi este suficient de corectă; probabilitatea de tranziţie (7.311) ia forma (dacă $m \neq n$):

$$P(n, m) = \frac{1}{\hbar^2}\left|\langle m|\int_{t_0}^{t} \mathscr{V}(t)\, dt|\, n\rangle\right|^2$$

$$= \frac{1}{\hbar^2}\left|\langle m|\int_{t_0}^{t} e^{iE_m(t-t_0)/\hbar}\mathscr{V}(t)e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}dt\,|\, n\rangle\right|^2 \tag{7.315}$$

Vom neglija cîmpul magnetic al radiației incidente și vom presupune că lungimea lui de undă este mare în comparație cu dimensiunile moleculare (1 Å este egal cu $10^{-8}$ cm). Potențialul perturbator devine produsul scalar între momentul de dipol electric $\boldsymbol{\mu}$ și cîmpul electric $\mathscr{E}(t)$ :

$$V = \boldsymbol{\mu}\cdot\mathscr{E} = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}\cdot\mathscr{E}_{\alpha} \quad \forall\alpha = X, Y \text{ sau } Z \tag{7.316}$$

Deci, expresia probabilității de tranziție devine pentru orice deviație carteziană $(\alpha)$ :

$$P_{\alpha}(n, m) = \frac{1}{\hbar^2}\left| \langle m | \mu_{\alpha} | n\rangle \int_{t_0}^{t} e^{i(E_m - E_n)(t-t_0)/\hbar}\mathscr{E}_{\alpha}(t)\, dt\right|^2 \tag{7.317}$$

Conform electrodinamicii clasice, densitatea energiei de radiație de frecvență $\nu = (E_m - E_n)/h$ în spațiu este :

$$\rho(\nu) = \frac{3}{2\pi}\left|\int_{t_0}^{t} e^{2\pi i\nu(t-t_0)}\mathscr{E}_{\alpha}(t)\, dt\right|^2 \tag{7.318}$$

Atunci :

$$P_{\alpha}(n, m) = \frac{8\pi^3}{3h^2}\, |\langle m | \mu_{\alpha} | n\rangle|^2\, \rho(\nu)$$

Considerînd toate direcțiile din spațiu în același moment se obține următoarea expresie ce trebuie comparată cu ecuația inițială (7.288a) :

$$P(n,m) = \frac{8\pi^3}{3h^2}\left(|\langle m | \mu_X | n\rangle|^2 + |\langle m | \mu_Y | n\rangle|^2 + \right.$$

$$\left. + |\langle m | \mu_Z | n\rangle|^2\right)\rho(\nu_{n,m}) = B_{n,m}\, \rho(\nu_{n,m}) \tag{7.319}$$

În acest moment, putem să calculăm coeficientul $B$ folosind ecuația (7.319), dacă putem calcula integralele momentului dipolar de tranziție $\langle m | \mu_{\alpha} | n\rangle$. Acesta este scopul paragrafului următor. Coeficienții de absorbție sînt corelați cu măsurătorile de infraroșu prin ecuațiile (7.293) și (7.297) și putem scrie [51] :

$$K = \frac{8\pi^3}{3ch}\, \nu_{mn} \sum_{\alpha} |\langle m | \mu_{\alpha} | n\rangle|^2 (N_n - N_m) \tag{7.320a}$$

Cu toate acestea este mai practic să tratăm coeficienţii Einstein ca o constantă pentru o linie din infraroşu dată. Astfel vom scrie pentru coeficientul de absorbţie total al liniei [51]:

$$\int_{\text{lin } n\to m} K(\nu)\,d\nu = \frac{8\pi^3}{3ch}\nu_{mn}(N_n - N_m)\sum_{\alpha}|\langle m|\mu_\alpha|n\rangle|^2 \qquad (7.320b)$$

### 7.10.4. Reguli de selecţie pentru vibraţie

Intensităţile tranziţiilor de dipol electric între stările $n$ şi $m$ depind de valorile integralelor:

$$\langle n|\mu_\alpha|m\rangle = \int \Psi_n^* \mu_\alpha \Psi_m\, dT \qquad \forall \alpha = X, Y \text{ sau } Z.$$

Se poate afirma că funcţia de undă totală se poate aproxima printr-un simplu produs de funcţii electronice, de vibraţie, de rotaţie şi de translaţie:

$$\Psi_n = \psi_E \cdot \psi_V \cdot \psi_R \cdot \psi_T \qquad (7.321)$$

În cazul de faţă, funcţia electronică poate fi ignorată. Deoarece momentul de dipol nu depinde de originea aleasă, funcţia de translaţie poate fi factorizată. Pentru o moleculă în rotaţie, componentele momentului de dipol $(\mu_x \mu_y \mu_z)$ într-un sistem de coordonate $(XYZ)$ fix în spaţiu (SF) pot fi exprimate în raport cu componentele într-un sistem $(xyz)$ fixat pe moleculă (body-fixed — BF), folosind cosinuşii directori $(\phi)$ ce leagă perechile de axe:

$$\mu_X = \phi_{Xx}\mu_x + \phi_{Xy}\mu_y + \phi_{Xz}\mu_z$$

$$\mu_Y = \phi_{Yx}\mu_x + \phi_{Yy}\mu_y + \phi_{Yz}\mu_z$$

$$\mu_Z = \phi_{Zx}\mu_x + \phi_{Zy}\mu_y + \phi_{Zz}\mu_z$$

sau în notaţie matriceală:

$$\boldsymbol{\mu}_{SF} = \boldsymbol{\Phi}\boldsymbol{\mu}_{BF} \qquad (7.322)$$

Atunci integrala $\langle n|\mu_\alpha|m\rangle$ devine:

$$\langle n|\mu_{SF}|m\rangle = \int \psi^*_{T_n}\psi_{T_m}\, d\tau_T \int \psi^*_{R_n}\boldsymbol{\Phi}\psi_{R_m}\, d\tau_R \int \psi^*_{V_n}\mu_{BF}\psi_{V_m}\, d\tau_V \qquad (7.323)$$

Deoarece setul de funcţii de translaţie este ortonormal, tranziţia se va anula cu excepţia cazului în care numerele cuantice iniţial şi final de translaţie sînt identice. Partea rămasă din ecuaţia precedentă conduce la regulile de selecţie de rotaţie şi vibraţie.

Momentul de dipol în sistemul molecular $\boldsymbol{\mu}_{BF}$ nu este constant în timpul vibrației moleculei.

Pentru a ține cont de aceasta se dezvoltă $\boldsymbol{\mu}$ în serie Taylor :

$$\boldsymbol{\mu}_{BF} = \boldsymbol{\mu}^0_{BF} + (\nabla\mu_{BF})'_0\mathbf{S} + \frac{1}{2}\mathbf{S}'(\nabla\nabla'\mu_{BF})_0\mathbf{S} + \ldots \qquad (7.324)$$

în care $(\nabla\mu_{BF})_0$ și $(\nabla\nabla'\mu_{BF})_0$ reprezintă vectorul derivată întîi și matricea, derivata a doua, a momentului $\boldsymbol{\mu}$ pentru geometria de echilibru ($\mathbf{S} = \mathbf{0}$) în raport cu coordonatele de deplasare interne $\mathbf{S}$ (ecuația (7.138)). Este posibil de asemenea de a exprima pe $\boldsymbol{\mu}$ în raport cu coordonatele normale $\mathbf{Q}$ folosind transformarea (7.159), $\mathbf{S} = \mathbf{LQ}$ :

$$\boldsymbol{\mu}_Q = \boldsymbol{\mu}^0_{BF} + (\nabla\mu_{BF})'\mathbf{LQ} + \frac{1}{2}\mathbf{Q}'\mathbf{L}'(\nabla\nabla'\mu_{BF})\mathbf{LQ} + \cdots$$

sau $$\boldsymbol{\mu}_Q = \boldsymbol{\mu}^{(0)} + \boldsymbol{\mu}^{(1)}\mathbf{Q} + \frac{1}{2}\mathbf{Q}'\boldsymbol{\mu}^{(2)}\mathbf{Q} + \cdots \qquad (7.325)$$

dacă

$$\boldsymbol{\mu}^{(1)} = (\nabla\mu_{BF})'\mathbf{L}$$

și

$$\boldsymbol{\mu}^{(2)} = \mathbf{L}'(\nabla\nabla'\mu)\mathbf{L}$$

După cum am văzut înainte, funcția de undă de vibrație $\psi_V$ pentru un oscilator poliatomic armonic este dată de (ecuația (7.254 a)) :

$$\psi_V(Q_1 \ldots Q_i \ldots) = \Pi_i \psi^0_{V_i}(Q_i)$$

Partea vibrațională $\langle n\,|\mu|\,m\rangle_V$ a integralei este :

$$\langle n|\boldsymbol{\mu}|m\rangle_V = \boldsymbol{\mu}^0\,\Pi_i\langle V_{i,n}|V_{i,m}\rangle + \sum_k \boldsymbol{\mu}^{(1)}_k(\langle V_{k,n}|Q_k|V_{k,m}\rangle \prod_{i\neq k}\langle V_{i,n}|V_{i,m}\rangle) +$$
$$+ \frac{1}{2}\sum_k \boldsymbol{\mu}^{(2)}_{kk}(\langle V_{k,n}|Q_k^2|V_{k,m}\rangle \prod_{i\neq k}\langle V_{i,n}|V_{i,m}\rangle) +$$
$$+ \sum_{\substack{k,l\\k\neq l}} \boldsymbol{\mu}^{(2)}_{kl}(\langle V_{k,n}|Q_k|V_{k,m}\rangle \times \langle V_{l,n}\,Q_l|V_{l,m}\rangle \prod_{i\neq k,l}\langle V_{i,n}|V_{i,m}\rangle) + \ldots \qquad (7.326)$$

Dacă oscilatorul $i$ în stările $n$ și $m$ este caracterizat de numerele cuantice $V_{i,n} = v'_n$ și $V_{i,m} = v''_i$ (cu $v'_i < v''_i$), atunci rezolvarea integralelor în raport cu funcțiile de vibrație dă : (vezi tabelul 7.8) :

$$\langle v'_i|v''_i\rangle = \delta_{v''_i, v'_i}$$

$$\langle v'_i|Q|v''_i\rangle = \left[\frac{\hbar(v'_i + 1)}{2\omega_i}\right]^{1/2}\delta_{v''_i, v'_i+1}$$

$$\langle v'_i|Q^2|v''_i\rangle = \left[\frac{\hbar(v'_i + 2)(v' + 1)}{2\omega_i}\right]^{1/2}\delta_{v''_i, v'_i+2}$$

Conform acestor rezultate, tranzițiile pot apărea numai în următoarele cazuri :

a) Dacă toate numerele cuantice de vibrație pentru starea inițială și finală sînt egale cu excepția unuia singur care corespunde modului normal de vibrație $i$, așa încît $v_i'' = v_i' + 1$, atunci :

$$\langle n|\boldsymbol{\mu}|m\rangle_V = \boldsymbol{\mu}_i^{(1)} \sqrt{\left[\frac{(v'+1)\hbar}{2\omega_i}\right]} \tag{7.327a}$$

Frecvența asociată va fi dată în aproximația armonică de :

$$\nu_{nm} = \frac{W_{v_i''} - W_{v_i'}}{h} = \nu_i . \tag{7.327b}$$

și se numește frecvență fundamentală.

(*b*) Dacă toate numerele cuantice de vibrație în starea inițială și finală sînt identice, cu excepția unuia singur ce corespunde modului de vibrație $i$ astfel încît $v_i'' = v_i' + 2$, atunci :

$$\langle n|\boldsymbol{\mu}|m\rangle_V = \boldsymbol{\mu}_{ii}^{(2)} \sqrt{[(v_i' + 2)(v_i'+1)]}\, \frac{\hbar}{2\omega_i} \tag{7.328a}$$

Frecvența asociată va fi dată în aproximația armonică de :

$$\nu_{nm} = 2\nu_i \tag{7.328b}$$

și se va numi o armonică superioară.

(c) Dacă toate numerele cuantice de vibrație în starea inițială și finală sînt egale, exceptînd două care corespund modurilor de vibrație $i$ și $j$, așa încît $v_i'' = v_i' + 1$ și $v_j'' = v_j' + 1$, atunci :

$$\langle n|\boldsymbol{\mu}|m\rangle = \boldsymbol{\mu}_{ij}^{(2)} \sqrt{\left[\frac{(v_i' + 1)(v_j'+1)}{\omega_i\omega_j}\right]} \frac{\hbar}{2} . \tag{7.329a}$$

În aproximația armonică frecvența asociată va fi :

$$\nu_{nm} = \nu_i + \nu_j \tag{7.329b}$$

și se numește o frecvență de combinație.

Generalizarea pentru cazul oscilatorului anarmonic se face ușor. Dezvoltînd funcția de vibrație $\psi_V$ ca o combinație de funcții armonice $(\psi_{Vi}^0)$ :

$$\psi_V(Q) = \sum_p C_{pv} \left[ \prod_i \psi_{V_i}^0(Q_i) \right]$$

integrala $\langle n|\mathbf{\mu}|m\rangle_V$ se poate scrie ca :

$$\langle n|\mathbf{\mu}|m\rangle = \sum_p \sum_q C_{pn}C_{qm} \left(\left\langle \prod_i \psi^0_{V_{i,n}} \middle| \mathbf{\mu} \middle| \prod_i \psi^0_{V_{i,m}} \right\rangle\right) \tag{7.330}$$

ceea ce corespunde unei sume duble efectuate asupra integralelor definite anterior pentru cazul armonic.

Ecuațiile (7.327) — (7.330) arată că tranzițiile de dipol electric, active în infraroșu, pot fi clasificate în două grupe :

(a) Acelea care apar pentru valori diferite de zero a derivatelor momentului de dipol.

(b) Acelea pentru care se găsesc atît valori diferite de zero ale derivatelor, cît și contribuții anarmonice.

Cele mai intense linii în infraroșu sînt cele din prima categorie, datorate termenului $\mathbf{\mu}^{(1)}$ (ecuația (7.327)). Ele pot fi numite linii armonice de ordinul întîi ; regula de selecție asociată este bine cunoscută :

$$\Delta v = m - n = 1 \tag{7.331}$$

### 7.10.5. Derivatele momentului de dipol

Pentru a calcula un spectru în infraroșu nu a mai rămas decît calculul derivatelor momentului de dipol ($\mathbf{\mu}^{(1)}$și $\mathbf{\mu}^{(2)}$) ce apar în (7.325) sau (7.324). În general este preferabil de a evalua aceste integrale în raport cu coordonatele interne **S** (7. 324) decît în raport cu coordonatele normale **Q** (7.325). O astfel de derivare se poate face numeric [53]. În acest caz planificarea experimentală, explicată anterior, dă rezultate de încredere [54]. Primele derivate ale momentului de dipol pot fi evaluate și analitic (în general, folosind coordonate carteziene). Aceste derivate pot fi definite [55] (după cum s-a procedat anterior pentru matricea constantelor de forță) prin relația :

$$\frac{\partial \mu}{\partial X_i} = \frac{\partial \mu}{\partial X_h(a)} = -\left[\frac{\partial^2 E(\mathscr{E} X)}{\partial \mathscr{E}_h \partial X_h(a)}\right]_{\mathscr{E}=0;\ X=e} \tag{7.332}$$

în care $X_i$ reprezintă coordonata carteziană $i$ a sistemului chimic de interes sau coordonata carteziană $h(x, y$ sau $z)$ a atomului $a$, și $\mathscr{E}$ este energia totală a moleculei în cîmpul electric $\mathscr{E}$ cu componentele $\mathscr{E}_x\ \mathscr{E}_y\ \mathscr{E}_z$ .

Expresia generală a hamiltonianului într-un cîmp electric constant (se neglijează în această aproximație contribuția gradientului de cîmp) se poate scrie ca [56] :

$$H = H^0 + \sum_n \mathbf{r}_n \mathscr{E} + \sum_N Z_N \mathbf{R}_N \mathscr{E} \tag{7.333}$$

în care $H^0$ reprezintă hamiltonianul neperturbat ($H = H^0$ pentru $\mathscr{E} = 0$). Partea hamiltonianului ce conține cîmpul electric poate fi considerată ca o perturbare relativă a lui $H^0$ și conține două părți :

(a) Prima descrie interacția între cîmpul electric și distribuția electronică (**r** reprezintă coordonatele carteziene electronice).

(b) Partea a doua descrie interacția între cîmpul electric și sarcinile nucleare (**R** reprezintă coordonatele carteziene nucleare).

Folosind aceeași metodă Hartree-Fock perturbațională cuplată descrisă în paragraful 7.3.1.2 pentru matricea constantelor de forță se găsesc ușor valorile medii pentru $\partial\mu_h/\partial X_h(a)$ [55, 57]

$$\frac{\partial\mu}{\partial X_i} = \frac{\partial\mu_h}{\partial X_f(a)} = -2\sum_i^{oc}\langle\varphi_i|X_f|\varphi_i\rangle^{X_h}$$

$$-4\sum_i^{oc}\sum_j^{oc+virt}\langle\varphi_i|X_f|\varphi_j\rangle U_{ji}(\mathscr{E}_h) + Z_a \quad (7.334)$$

Cu aceste valori și, folosind ecuațiile (7.144) și (7.159), putem deduce :

$$\mu^{(1)} = \left(\frac{\partial\mu}{\partial Q}\right) = (\mathbf{AL})'\left(\frac{\partial\mu}{\partial X}\right) \quad (7.335)$$

## Bibliografie


1. G. Reckinger, Ph. D. Thesis, Université Catholique de Louvain (1983).
2. M. T. Nguyen, M. Sana, G. Leroy, K. L. Dignam, A. F. Hegarty, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 573 (1980).
3. J. L. Villaveces, Ph. D. Thesis, Université Catholique de Louvain, 1981.
4. J. W. McIver Jr, A. Komornicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 2625 (1972).
5. J. N. Murrel, K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 371 (1968).
6. M. Sana, *Internat. J. Quantum Chem.*, **19**, 139 (1981).
7. K. Fukui. S. Kato, H. Fujimoto. *J. Amer. Chem.Soc.*, **97**, 1(1975); A. Tachibana, K. Fukui, *Theoret. Chim. Acta*, **49**, 821 (1978), **51**, 189, 275 (1979); M. Sana, G. Reckinger, G. Leroy, *Theoret. Chim. Acta*, **58**, 145 (1981).
8. P. J. Kuntz, in *Molecular Collisions* (Ed. H. Miller), Part B, Plenum Press, 1976, Cap. 2, p. 74.
9. R. E. Stanton, J. W. McIver Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 3632 (1975).
10. J. N. Murrel, K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 371 (1968).
11. P. Pulay, *Mol. Phys.*, **17**, 197 (1969).
12. S. Bratoz, *Colloque Internationaux du CNRS*, **82**, 287 (1958).
13. H. B. Schlegel, in *Computational Theoretical Organic Chemistry* (Eds. I. G. Csizmadia and R. Daudel), Vol. 67, Reidel, 1981, p. 128; J. D. Goddard, în *Computational Theoretical Organic Chemistry* (Eds. I. G. Csizmadia, R. Daudel), Vol. 67, Reidel, 1981, p. 161.
14. P. Swanstrom, K. Thomsen, P. B. Yde, *Mol. Phys.*, **20**, 1135 (1971).
15. J. Gerratt, I. M. Mills, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1719 (1968); vezi P. Swanstrom, K. Thomsen, P. B. Yde, *Mol. Phys.*, **20**, 1135 (1971); K. Thomsen, P. Swanstrom, *Mol. Phys.*, **26**, 735 (1973).
16. G. E. P. Box, *Biometrics*, **10**, 16 (1954).
17. G. E. P. Box, J. S. Hunter, *Ann. of Math. Stat.*, **28**, 195 (1957).
18. M. Sana, *Theoret. Chim. Acta*, **60**, 543 (1982).
19. W. Spendley, G. R. Hext, F. R. Himsworth, *Technometrics*, **4**, 41 (1962); W. Spendley, in *Symposium of the Institute of Mathematics and its Applications* (Ed. R. Fletcher), Hoswell, 1968, Cap. 16, p. 259; V. Kafarov, *Méthodes Cybernétiques et Technologie Chimique*, MIR, 1974, p. 226.
20. H. O. Hartley, *Biometrics*, **15**, 611 (1959).
21. V. Kafarov, *Méthodes Cybernétiques et Technologie Chimique*, MIR, 1974, p. 211.
22. J. M. Lucas, *Technometrics*, **16**, 561 (1974).
23. R. J. Hader, S. H. Park, *Technometrics*, **20**, 413 (1978).
24. D. H. Doehlert, V. L. Klee, *Discrete Math.*, **2**, 309 (1972).

25. D. A. Gardiner, A. H. E. Grandage, R. J. Hader, *Ann. Math. Stat.*, **30**, 1082 (1959); N. R. Draper, *Technometrics*, **31**, 865, 875 (1960), **32**, 910 (1961); P. J. Thaker, M. N. Das, *J. Ind. Soc. Agric. Stat.*, **13**, 218 (1961); N. R. Draper, *Technometrics*, **4**, 219 (1962).
26. R. Fletcher, M. J. D. Powell, *Computer J.*, **6**, 163 (1963); D. Poppinger, *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 332 (1975); J. Pacir, *Czechoslovak Chem. Comm.*, **40**, 2726 (1975).
27. K. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **19**, 1 (1980).
28. J. A. Nelder, R. Mead, *Computer J.*, **7**, 308 (1965); S. L. Morgan, S. N. Deming, *Anal. Chem.*, **46**, 1170 (1974).
29. K. Müller, L. D. Brown, *Theoret. Chim. Acta*, **53**, 75 (1979).
30. D. H. Doehlert, *Appl. Stat.*, **19**, 231 (1970).
31. H. B. Schlegel, în *Computational Theoretical Organic Chemistry* (ed. I. G. Csizmadia, R Daudel), Reidel, Dordrecht, 1981, p. 129.
32. M. J. D. Powell, *Comp. J.*, **7**, 155 (1964); **7**, 303 (1965).
33. M. J. D. Powell, *Computer J.*, **7**, 155 (1964).
34. D. M. Bishop, M. Randic, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2480 (1966).
35. H. B. Schlegel, S. Wolfe, F. Bernardi, *J. Chem. Phys.*, **63**, 3632 referințele 1—10 (1975); P. Pulay, G. Fogarasi, *J. Chem. Phys.*, **74**, 3999 (1981).
36. P. G. Mezey, M. R. Pieterson, I. G. Csizmadia, *Can. J. Chem.*, **55**, 2941 (1977).
37. R. C. Weast, S. M. Selby, în *Handbook of Chemistry and Physics*, 47th ed., The Chemical Rubber Co (1966—67).
38. E. B. Wilson Jr., *J. Chem. Phys.*, **7**, 1047 (1939).
39. B. L. Crawford Jr., W. H. Fletcher, *J. Chem. Phys.*, **19**, 141 (1951).
40. E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, 1955, Chap. 4, p. 54.
41. S. J. Cyvin, *Molecular Structures and Vibrations*, Elsevier, 1972, Cap. 1, p. 29.
42. E. B. Wilson Jr., J C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, Mc Graw-Hill, 1955, Cap, 11; G. O. Sorensen, în *Molecular Structures and Vibrations* (Ed. S. J. Cyvin), Elsevier, 1972, Cap. 2, p. 32.
43. E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, 1955, Cap. 11, p. 282.
44. H. B. Schlegel, J. D. Goddard, *Computational Theoretical Organic Chemistry* (Eds. I. G. Csizmadia, R. Daudel), Reidel, 1981, pp. 155 și 168.
45. S. D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*, McGraw-Hill, 1972
46. D. M. Dennison, *Rev. Mod. Phys.*, **3**, 280 (1931); H. H. Nielsen, *Phys. Rev.*, **38**, 1432 (1931); L. Pauling, E. B. Wilson Jr., în *Introduction to Quantum Mechanics*, Int. Stud. Ed., 1935; D. M. Dennison, *Rev. Mod. Phys.*, **12**, 175 (1940); G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. I, Van Nostrand-Reinhold, 1950, Cap. 2, p. 61.
47. F. Block, *Z. Phys.*, **74**, 295 (1932); R. W. James, *Physik Z.*, **33**, 737 (1932); S. J. Cyvin, *Spect. Chim. Acta*, **10**, 828 (1959).
48. M. Sana, *Rapport d'Activité Scientifique du CECAM*, *CECAM*, 1978, p. 176.
49. P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, Oxford Press, 1958, Cap. 8, p. 168.
50. L. Pauling E. B. Wilson Jr., *Introduction to Quantum Mechanics*, Int. Stud. Ed., 1935, Cap. XI.
51. R. Daudel, S. Bratoz, *Cah. Phys.*, **75**, 1 (1956).
52. J. H. Van Vleck, V. Weiskopf, *Rev. Mod. Phys.*, **17**, 227 (1945); W. Heitler, *Quantum Theory of Radiation*, Oxford, 1954; E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, 1955, Cap. 7.
53. P. Pulay, G. Fogarasi, J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.*, **74**, 3999 (1981).
54. M. Sana, G. Leroy, *Theochem.*, **76**, 259 (1981).
55. K. Thomsen, P. Swanstrom, *Mol. Phys.*, **26**, 735 (1976).
56. T. P. Das, R. Bersohn, *Phys. Rev.*, **115**, 897 (1959).
57. J. Gerratt, M. Mills, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1719 (1968).

# 8

# Procesul chimic de coliziune

## 8.1. Suprafețele de energie potențială orientate dinamic

Suprafața de energie potențială este o funcție de $3N-6$ coordonate interne, unde $N$ reprezintă numărul de atomi. Coordonatele interne ($s$) alese spre a descrie suprafața de energie potențială, pot fi, pentru ușurință, diferite de cele folosite în procesul dinamic ($q$). Deoarece vrem să dispunem de energia potențială ($V(q)$) și de derivatele de ordinul întîi ale acesteia ($\partial V/\partial q$) pentru orice configurație nucleară, cel mai simplu mod este de a construi o suprafață analitică de energie potențială $V(s)$ care este continuă și diferențiabilă, în orice punct. Mai mult, admitem că avem la dispoziție relațiile care leagă sistemele de coordonate $s$ și $q$:

$$\mathbf{s} = \mathbf{s}(q) \tag{8.1}$$

Astfel, pentru fiecare valoare a lui $q$, putem calcula pe $s$ și pe $V(s)$. Folosind regula de derivare a funcțiilor compuse, derivatele de ordinul întîi ale lui $V$ se leagă prin:

$$\frac{\partial V}{\partial q_i} = \sum_j \frac{\partial V}{\partial s_j} \frac{\partial s_j}{\partial q_i}$$

sau matriceal

$$(\nabla_q V) = (\nabla_q s')[\nabla_s V(s)] \tag{8.2}$$

Oricare ar fi sistemul de coordonate $s$, este evident că obținerea unei suprafețe analitice este o problemă foarte migăloasă. Nu intenționăm să facem un studiu al potențialelor analitice ci, mai degrabă, să prezentăm cîteva trăsături generale ale acestei probleme.

## 8.2. Curbele de energie potențială pentru molecule diatomice

Soluția ecuației Schrödinger, independentă de timp, în aproximația Born-Oppenheimer conduce la o funcție de energie tabelată. În cazul unei molecule diatomice, avem numai o singură coordonată internă, distanța interatomică $r$. Au fost propuse cîteva funcții de interpolare care să

corespundă curbei teoretice. Redăm, în continuare, pe cea mai frecvent folosită :

a)
$$\hat{V}(r) = \sum_{j=0}^{l} C_j e^{-j\alpha(r-r_e)} \tag{8.3}$$

unde $r_e$ este distanța de echilibru, $C_0$ este energia formei disociate $V(\infty)$ și $\sum_i C_i$ este energia de echilibru $V(r_e)$.

Un asemenea set cu bază exponențială constituie numai o generalizare a binecunoscutei funcții Morse ($k = +1$) sau a funcției anti-Morse ($k = -1$) [1] :

$$\hat{V}(r) = D_e(1 - ke^{-\alpha(r-r_e)})^2 = D_e - k \cdot 2D_e^{-\alpha(r-r_e)} + D_e e^{-2\alpha(r-r_e)} \tag{8.4}$$

O astfel de fitare este satisfăcătoare exceptînd distanțele interatomice intermediare (vezi figura 8.1). O soluție alternativă și mai exactă a fost propusă de Mohammad [2] utilizînd funcțiile hiperbolice :

$$\hat{V}(r) = A \operatorname{th}\left(\frac{r^m}{d}\right) - kC \operatorname{sech}^2\left(\frac{r^m}{d}\right) \tag{8.5}$$

cu

$$C = \frac{V(r_e)}{[1 - \operatorname{th}(r_e^m/d)]^2}$$

$$A = -2C \operatorname{th}\left(\frac{r_e^m}{d}\right)$$

$$m = \alpha + \beta\Delta^{1/2} + \gamma\Delta$$

$$\Delta = r_e\left[\frac{(\partial^2 V/\partial r^2)_{r_e}}{2V(r_e)}\right]$$

$k = \pm 1$ după cum $V(r)$ este funcție liantă sau neliantă

b)
$$\hat{V}(r) = \sum_{j=0}^{l} C_j \frac{1}{r^j} \tag{8.6}$$

O asemenea concordanță este în mod special interesantă, deoarece conduce la o expresie liniară ai cărei coeficienți $C_j$ se pot obține folosind o metodă de regresie. Mai mult, un set de bază care conține aproximativ 13 termeni ($l = 12$) ne permite să atingem, pe tot domeniul, o precizie mai bună decît 0,1 kcal mol$^{-1}$ (vezi figura 8.1). Contrar dezvoltării exponențiale, termenul $(1/r)$ tinde spre infinit cînd $r$ devine zero. Acest tip de funcție nu este adecvată reproducerii energiei potențiale pentru distanțe interatomice mici.

c) Funcțiile *spline* de gradul al treilea [3]. Domeniul spațiului ce urmează a fi fitat printr-o funcție analitică se împarte în $k - 1$ intervale

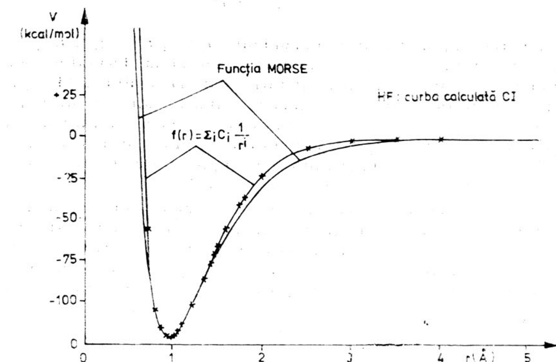
($[r_i, r_{i+1}]$, $\forall i = 1,\ k-1$) pentru $k$ energii calculate ($V_i, \forall i = 1$ la $k$). În fiecare interval folosim următorul polinom de gradul al treilea:

$$S_i(x) = a_i x^3 + b_i x^2 + c_i x + d_i \qquad 1 \leqslant i < k \tag{8.7}$$

cu

$$x = \frac{r - r_i}{r_{i+1} - r_i}$$

unde $\quad r_i \leqslant r < r_{i+1}$ şi $\quad 0 \leqslant x < 1$.



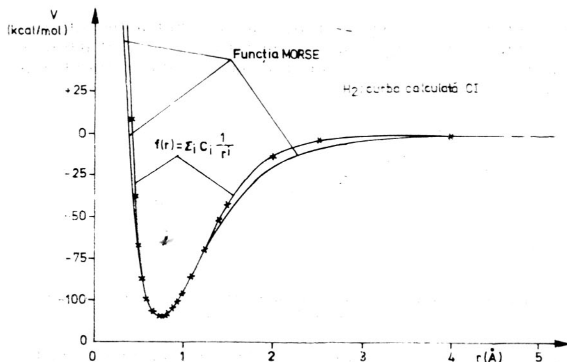




Fig. 8.1. — Fitarea analitică a curbelor de disociere ale moleculelor de $H_2$ şi HF în aproximaţia CI.

Derivatele asociate în raport cu $r$ sînt :

$$S_i'(x) = \frac{3a_i x^2 + 2b_i x + c_i}{r_{i+1} - r_i} \tag{8.8a}$$

$$S_i''(x) = \frac{6a_i x_i + 2b_i}{(r_{i+1} - r_i)^2} \tag{8.8b}$$

$$S_i'''(x) = \frac{6a_i}{(r_{i+1} - r_i)^3} \tag{8.8c}$$

Dispunem de $4(k-1)$ coeficienți independenți ($a_1\, b_1\, c_1\, d_1 \ldots a_{k-1}\, b_{k-1}\, c_{k-1}\, d_{k-1}$) care sînt folosiți în asemenea mod încît energia și derivatele sînt continue, cînd trecem dintr-un interval într-altul. Dezvoltarea de tip *spline* va fi univoc definită dacă vom cunoaște valorile potențialului pentru $k$ puncte corespunzătoare celor $k-1$ intervale și dacă vom ști prima derivată a potențialului în raport cu distanța interatomică (sau o valoare aproximativă) pentru cele două limite ale domeniului de fitare ($r_1$ și $r_k$). Ilustrarea funcțiilor *spline* sînt date în figura 8.2.

Această metodă de interpolare este, cu siguranță, cea mai exactă, dar necesită între 25 și 30 de puncte pentru a avea o funcție de interpolare neoscilantă (în special pentru distanțele mari). S-a arătat că această metodă poate reproduce, local, comportarea unei dezvoltări polinomiale de gradul al șaptelea, în jurul poziției de echilibru [14].

d)
$$\hat{V}(r) = \sum_{i=0}^{l} C_i r^i \tag{8.9}$$

Această dezvoltare dă rezultate corecte, fără a include termeni de grad prea ridicat, dacă limităm aria de interes [5] (vezi paragraful 7.9). Problema fitării pare să fie liniară și atinge o valoare finită a potențialului pentru $r$.

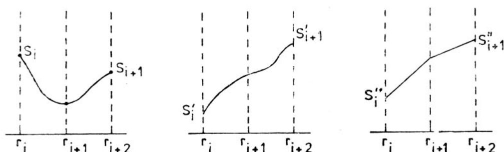



Fig. 8.2. — Reprezentarea funcțiilor cubice *spline* și a derivatelor lor pentru două intervale consecutive.

Cu toate acestea, convergența ei devine o problemă de lucru dificilă, în regiunea de disociere a moleculei unde potențialul tinde asimptotic către o valoare constantă. De fapt, seria Dunham nu poate să conveargă

mai departe de 2 $r_e$, așa cum au arătat Beckel și Engelke [6]. S-a propus o îmbunătățire a dezvoltării (8.9) folosindu-se transformarea Euler [7] sau aproximanții Padé [8].

e) Alte abordări pe baza aproximaților Padé [9] sau a fracțiilor continue [10] reprezintă metode utile în extrapolarea datelor și în tratarea problemelor în care trebuie evitată intersectarea curbelor.

## 8.3. Suprafețe de potențial pentru moleculele triatomice

### 8.3.1. Suprafețe de cîte doi atomi în moleculă (DIM) și procedee înrudite (LEPS)

Obținerea unei forme analitice exacte pentru suprafețele de energie potențială în moleculele triatomice este într-o oarecare măsură dificilă. Metoda DIM se bazează pe ecuația lui London [11]. Pentru un sistem triatomic, cînd stările celor trei atomi sînt toate $^2S$, putem scrie

$$\hat{V}(r_1r_2r_3) = Q_1 + Q_2 + Q_3 - (J_1^2 + J_2^2 + J_3^2 - J_1J_2 - J_1J_3 - J_2J_3)^{1/2} \quad (8.10)$$

în care

$$Q_i = \frac{{}^1V_i(r_i) + {}^3V_i(r_i)}{2}$$

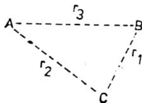
$$J_i = \frac{{}^1V_i(r_i) - {}^3V_i(r_i)}{2}$$

unde ${}^1V_i(r_i)$ este o funcție de potențial Morse și ${}^3V_i(r_i)$ este o funcție de potențial anti-Morse. Pentru perechea $i$ de atomi :

$${}^1V_i(r_i) = {}^1D_{e,i}[(1 - e^{-{}^1\alpha_i(r_i - {}^1r_{e,i})})^2 - 1]$$

$${}^3V_i(r_i) = {}^3D_{e,i}[(1 + e^{-{}^3\alpha_i(r_i - {}^3r_{e,i})})^2 - 1]$$

unde distanțele interatomice $r_1$, $r_2$, $r_3$ sînt reprezentate mai jos :




O asemenea funcție este utilă pentru a construi o suprafață semiempirică de potențial. Dacă se cere numai suprafața de potențial pentru starea fundamentală, pentru reprezentarea curbei asimptotice sînt folosite de obicei funcțiile diatomice ${}^1V_i(r_i)$, iar pentru reprezentarea suprafeței în regiunile de interacție, funcțiile ${}^3V_i(r_i)$.

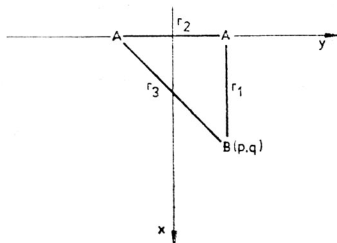
Un asemenea procedeu este denumit procedeul LEPS (LEPS de la London-Eyring-Polanyi-Sato). Au fost efectuate multe calcule folosind această aproximaţie [12]. Cu toate acestea, cînd se fitează o suprafaţă *ab initio* sau CI, eroarea standard atinge adesea o valoare pînă la 10 kcal $mol^{-1}$. Deoarece dispunem de un set de parametri neliniari ajustabili (cel mult 18 parametri independenţi, cînd cei 3 atomi sînt diferiţi), se poate sugera utilizarea funcţiilor LEPS modificate [13]. Este uşor să se îmbunătăţească mai întîi părţile diatomice sau funcţiile Morse ($[^1V_i(r_i)]$) prin curbe diatomice mai bune sau mai flexibile (ecuaţiile (7.3) şi (7.9)). În acest fel poate fi garantată comportarea asimptotică a suprafeţei de energie potenţială. Potenţialul de interacţie triatomic poate fi îmbunătăţit pe două căi diferite. În primul rînd putem utiliza funcţii analitice mai flexibile pentru curba anti-Morse ($[^3V_i(r_i)]$) şi în cele din urmă rămîne totdeauna posibil să se mărească funcţia de bază LEPS printr-o funcţie de corecţie :

$$\hat{V}(r) = \mathrm{LEPS}(r_1r_2r_3) + f(r_1r_2r_3) \tag{8.11}$$

Este necesar să fie reamintit că funcţiile anti-Morse cît şi cele de corecţie trebuie să tindă repede spre zero odată cu creşterea lui $\{r_i\}$ pentru a păstra comportarea asimptotică. Funcţia reziduală $f(r_1r_2r_3)$ poate fi aleasă ca o dezvoltare de forma

$$f(r_1r_2r_3) = V(r_1r_2r_3) - \mathrm{LEPS}(r_1r_2r_3) = \sum_i C_i\varphi_i(r_1r_2r_3) \tag{8.12}$$

Avantajul acestui tip de dezvoltare este caracterul liniar în $C$ care permite utilizarea metodei de fitare cu cele mai mici pătrate (a se vedea paragraful 7.3.2.). Setul de bază ($\{\varphi_i(r_1r_2r_3)\}$) trebuie ales în aşa fel încît să se ţină seama de proprietăţile de simetrie ale suprafeţei care se fitează. Această problemă apare dacă doi sau trei dintre atomi sînt identici. În schema următoare se definesc coordonatele utilizate pentru a analiza problema simetriei :




$p$ şi $q$ sînt coordonatele carteziene ale lui $B$ :

$$r_1^2 = p^2 + \left(q - \frac{r_2}{2}\right)^2$$

$$r_3^2 = p^2 + \left(q + \frac{r_2}{2}\right)^2$$

Cele două elemente de simetrie (unul pentru $x$ și unul pentru $y$) reduc calculul cu un factor patru.

Trebuie îndeplinite următoarele condiții :

a) Potențialul trebuie să fie simetric la schimbarea de semn în direcția $x$ :

$$V(pqr_2) = V(-pqr_2) \tag{8.13a}$$

ceea ce implică ca derivatele de ordinul întîi să devină :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{x=0} = 0 \tag{8.13b}$$

și

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{x=p} = -\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{x=-p} \tag{8.13c}$$

Prin regula lanțului avem :

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{x}{\sqrt{[x^2 + (y - r_2/2)^2]}}\ \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{x}{\sqrt{[x^2 + (y + r_2/2)^2]}}\ \frac{\partial}{\partial r_3} \tag{8.14}$$

Aceasta arată că precedenta condiție (8.13) este întotdeauna îndeplinită.

b) Potențialul trebuie să fie simetric la schimbarea de semn în direcția $y$ :

$$V(pqr_2) = V(p - qr_2) \tag{8.15a}$$

și derivatele de ordinul întîi să devină :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_{y=0} = 0 \tag{8.15b}$$

și

$$\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_{y=q} = -\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_{y=-q} \tag{8.16c}$$

Prin regula lanțului, găsim :

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{r_2/2 + y}{\sqrt{[x^2 + (y + r_2/2)^2]}}\ \frac{\partial}{\partial r_3} - \frac{r_2/2 - y}{\sqrt{[x^2 + (y - r_2/2)^2]}}\ \frac{\partial}{\partial r_1} \tag{8.16}$$

Aceasta arată că trebuie folosite seturi de funcții de bază simetrizate la permutarea $r_1 r_3$, adică

$$\varphi_{i*}(r_1 r_2 r_3) = \varphi_i(r_1 r_2 r_3) + \varphi_i(r_3 r_2 r_1) \tag{8.17}$$

c) Cea de a treia condiție rezultă din funcția reziduală de variabilele $(r_1 r_2 r_3)$ și din comportarea ei asimptotică către zero. Avem atunci

$$\lim_{r_j \to \infty} f(r_1 r_2 r_3) = \lim_{r_j \to \infty}\left[\frac{\partial f(r_1 r_2 r_3)}{\partial r_i}\right] = 0 \quad \forall j = 1,2 \text{ sau } 3 \tag{8.18}$$

Putem construi mai mult decît un set de funcţii pe bază care să îndeplinească aceste condiţii. Menţionăm următoarele două expresii

$$f(r_1r_2r_3) = \sum_{l,m,n=0}^{LMN} C_{lmn} \frac{1}{r_2^m}\left(\frac{1}{r_1^l r_3^n} + \frac{1}{r_1^n r_3^l}\right)^{*)} \tag{8.19}$$

şi

$$f(r_1r_2r_3) = \sum_{l,m,n=0}^{LMN} C_{lmn} \frac{r_2^{2m-2n-1}(r_3 - r_1)^{2n}}{(r_3 + r_1)^{2m}} \tag{8.20}$$

Astfel de corecţii scad eroarea standard sub 1 kcal $mol^{-1}$.

### 8.3.2. Funcţia de tip „spline"

În fiecare direcţie spaţială ($\alpha$, $\beta$, $\gamma$) luăm un set de bază funcţional care conţine două funcţii *spline* cardinale de gradul trei $B$ ($SB_1$ şi $SB_k$) şi $k-1$ funcţii spline cardinale de gradul trei $A$ ($SA_i$, $\forall i = 1$ la $k-1$), unde $k$ reprezintă numărul de puncte pe care le avem la dispoziţie în direcţiile spaţiale $\alpha$, $\beta$ sau $\gamma$. Forma oricăreia dintre funcţiile *spline* de gradul trei este aceeaşi cu cea definită anterior în problema unidimensională (8.7). Impunem ca funcţiile *spline* cardinale să satisfacă următoarele condiţii :

$$SB_1(\alpha_i) = SB_k(\alpha_i) = 0 \qquad \forall i \text{ de la 1 la } k \tag{8.21a}$$

$$SB_1'(\alpha_1) = SB_k'(\alpha_k) = 1 \tag{8.21b}$$

$$SB_1'(\alpha_k) = SB_k'(\alpha_1) = 0 \tag{8.21c}$$

$$SA_i(\alpha_j) = \delta_{ij} \qquad \forall i \text{ şi } j \text{ de la 1 la } k \tag{8.21d}$$

$$SA_i'(\alpha_1) = SA_i'(\alpha_k) = 0 \qquad \forall i \text{ de la 1 la } k \tag{8.21e}$$

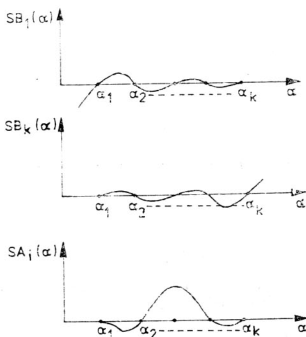



Fig. 8.3. — Reprezentarea funcţiilor cardinale *spline* $A$ şi $B$.

*) Aceasta este setul de bază al funcţiilor adaptate după simetrie, propus de Conroy [14].

Ilustrăm forma funcţiilor de tip $A$ şi $B$ în figura 8.3. În acest set de bază, energia potenţială este dezvoltată mai jos pentru $N_\alpha$, $N_\beta$ şi $N_\gamma$ puncte în fiecare direcţie spaţială ($\alpha$, $\beta$ şi $\gamma$)

$$V(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{i=1}^{N_\alpha - 1} \sum_{j=1}^{N_\beta - 1} \sum_{k=1}^{N_\gamma - 1} c_{ijk} SA_i(\alpha) SA_j(\beta) SA_k(\gamma)$$

$$+ \sum_{i}^{N_\alpha - 1} \sum_{j}^{N_\beta - 1} SA_i(\alpha) SA_j(\beta)[d_{ij1} SB_1(\gamma) + d_{ijN} SB_N(\gamma)]$$

$$+ \sum_{i}^{N_\alpha - 1} \sum_{k}^{N_\gamma - 1} SA_i(\alpha) SA_k(\gamma)[e_{i1k} SB_1(\beta) + e_{iNk} SB_N(\beta)]$$

$$+ \sum_{j}^{N_\beta - 1} \sum_{k}^{N_\gamma - 1} SA_j(\beta) SA_k(\gamma)[f_{1jk} SB_1(\alpha) + f_{Njk} SB_N(\alpha)]$$

$$+ \sum_{i}^{N_\alpha - 1} SA_i(\alpha)[g_{i11} SB_1(\beta) SB_1(\gamma)$$

$$+ g_{i1N} SB_1(\beta) SB_N(\gamma) + g_{iN1} \ldots + g_{iNN} \ldots]$$

$$+ \sum_{j}^{N_\beta - 1} SA_j(\beta)[h_{i11} SB_1(\alpha) SB_1(\gamma) + h_{i1N} SB_1(\alpha) SB_N(\gamma)$$

$$+ h_{iN1} \ldots + h_{iNN} \ldots]$$

$$+ \sum_{k}^{N_\gamma - 1} SA_k(\gamma)[i_{i11} SB_1(\alpha) SB_1(\beta)$$

$$+ i_{i1N} SB_1(\alpha) SB_N(\beta) + i_{iN1} \ldots + i_{iNN} \ldots]$$

$$+ p_{111} SB_1(\alpha) SB_1(\beta) SB_1(\gamma) + p_{11N} SB_1(\alpha) SB_1(\beta) SB_N(\gamma) + \ldots$$

$$+ p_{NNN} SB_N(\alpha) SB_N(\beta) SB_N(\gamma) \quad (8.22)$$

Conform proprietăţilor setului de bază (8.21), se găsesc următoarele relaţii între coeficienţii de dezvoltare şi energia potenţială sau derivatele ei succesive :

$$V(\alpha_i \beta_j \gamma_l) = c_{ijl} \quad (8.23a)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \gamma}\right)_{\alpha_i \beta_j \gamma_1} = d_{ij1} \quad (8.23b)$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha\, \partial \beta}\right)_{\alpha_i \beta_1 \gamma_1} = g_{i11} \quad (8.23c)$$

$$\left(\frac{\partial^3 V}{\partial\alpha\ \partial\beta\ \partial\gamma}\right)_{\alpha_1\beta_1\gamma_1} = p_{111} \tag{8.23d}$$

$$\left(\frac{\partial^3 V}{\partial\alpha\ \partial\beta\ \partial\gamma}\right)_{\alpha_N\beta_N\gamma_N} = p_{NNN} \tag{8.23e}$$

Întrucît funcțiile *spline* de tip $B$ descresc rapid, putem neglija termenii care includ un produs de două sau mai multe funcții *spline* de tip $B$ ($g \ldots, h \ldots, i \ldots, p \ldots$). În final, o alegere adecvată a sistemului de coordonate ($\alpha, \beta, \gamma$) conduce la anularea cîtorva derivate de ordinul întîi.

Procesul interpolării multidimensionale, pe baza funcțiilor *spline* este precis [15], dar necesită deseori multe puncte pentru a da suprafețe neoscilante. În cazul suprafețelor tridimensionale (problema triatomică) sînt necesare între 1 000 și 10 000 de puncte.

### 8.3.3. Suprafețe triatomice nereactive

Cînd se studiază hipersuprafețele de energie potențială a interacțiunilor nereactive de lungă distanță, atom-diatom, sînt disponibile forme analitice mai simple. În asemenea cazuri, termenii determinanți în expresia potențialului sînt forțele Van der Waals și putem scrie:

$$V(R, \gamma) = v_0(R) + v_2(R)P_2(\cos\gamma) \tag{8.24}$$

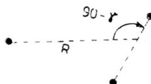
unde

$$v_0(R) = \frac{1}{3}[V(R, \gamma = 0) + 2V(R, \gamma = 90)]$$

și

$$v_2(R) = \frac{2}{3}[V(R, \gamma = 0) - 2V(R, \gamma = 90)]$$

conform următoarei definiții pentru $R$ și $\gamma$




Dacă $P_2(\cos\gamma)$ reprezintă polinom Legendre de gradul doi, acesta devine:

Pentru $\gamma = 0$: $\quad P_2(\cos\gamma) = 1$

deci: $\quad V(R, \gamma) = V(R, \gamma = 0)$

Pentru $\gamma = 90°$; $\quad P_2(\cos\gamma) = -\dfrac{1}{2}$

atunci: $\quad V(R, \gamma) = V(R, \gamma = 90)$

Aceasta dovedește că $v_2$ reprezintă o măsură a anizotropiei.
Componenta radială $V(R)$ se scrie sub forma

$$V(R) = A\exp(-bR) \quad + \sum_{n \geq 3} \frac{C_{2n}}{R^{2n}} + \quad (M_1 + M_2)\left(b^2 - \frac{2b}{R}\right) A \exp(-bR) \tag{8.25}$$

| Termen de repulsie (termen SCF) | Termen de dispersie (termen de corelație) | termen de interacție |
|---|---|---|

Un exemplu este dat în figura 8.4 [16].

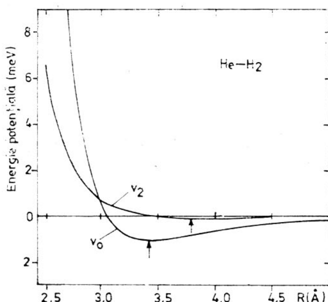



Fig.8.4. — Reprezentarea componentei de simetrie sferică ($v_0$) și a componentei anizotrope ($v_2$) a potențialului (ambele în $10^{-3}$ eV $\pm$ 1 meV) în funcție de distanța $R$ (Å) a centrului de masă, pentru He — $H_2$. Săgețile indică pozițiile minimelor respective. Reprodus cu permisiunea Institutului American de Fizică.

Pentru caractere anizotrope pronunțate sau mișcări de vibrație mari, coeficienții funcției potențiale $V(R)$ pot fi dezvoltați în serie, în funcție de distanța atom-moleculă ($R$) și de distanța atom-atom din moleculă ($r$).

## 8.4. Hipersuprafețele de energie potențială pentru molecule poliatomice

Pe măsură ce numărul variabilelor ($3N - 6$, unde $N$ reprezintă numărul de atomi) crește, efortul de calcul devine simțitor mai mare. Rezultă că, în practică, metoda *spline* consumă timp prea mult. Generalizarea funcțiilor de tip LEPS poate fi folosită pentru potențialul de interacție diatomi-diatomi [17], deoarece acesta nu conține prea multe grade de libertate (cel puțin șase parametri pe cuplu de atomi). Această metodă prezintă aceleași avantaje și dezavantaje ca și în cazul triatomic.

Pentru multe probleme ne interesează mai mult o formă analitică ce corespunde în mod adecvat potențialului pînă la o limită de energie dată, decît o formă analitică globală care include energia de atomizare :

$$\hat{V} \simeq V \quad (\text{pentru } V \leqslant V_{\max}) \tag{8.26}$$

unde $\hat{V}$ reprezintă un estimator analitic al funcției exacte $V$ tabelată.

Propunerile următoare utilizează această aserțiune și separă problema ciocnirilor nereactive (elastice sau neelastice) de cazul reactiv. De aceea, este necesar să se realizeze o metodă locală pentru a avea o curbă de referință disponibilă în domeniul care ne interesează, numită și calea de reacție intrinsecă.

### 8.4.1. Suprafața nereactivă

În cazul interacțiilor moleculare, dezvoltarea în funcție de puterile inversului distanței interatomice este deseori suficient de corectă. Atunci găsim :

$$V(A + B) = V(A) + V(B) + \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} V(i, j) \tag{8.27}$$

unde :

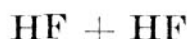
$$V(i, j) = \sum_{k} A_{k}(i, j) \frac{1}{R_{ij}^{k}}$$

Apoi, sumele după $i$ și $j$ se extind asupra tuturor perechilor atomice și uneori includ perechi suplimentare de atomi fictivi.

Exemple de acest fel se pot găsi în alte lucrări :

$$H_2O + CH_4$$

cu valori ale lui $k$ de 1, 3 și 12 [18];



$$HF + HF$$

cu valori ale lui $k$ de 1, 3, 6 și 12 [19];

$$H_2O + H_2O$$

cu o funcție exponențială suplimentară în $V(i, j)$ [20];

$$\exp(-b_{ij} R_{ij})$$

cu valori ale lui $k$ de 1, 6, 8 și 10. Un astfel de potențial pare să fie util într-o abordare statistică a gazelor reale sau a proprietăților stării lichide [21].

### 8.4.2. Calea de reacție internă intrinsecă

În paragraful 7.2.5 am arătat că cunoașterea suprafeței energiei potențiale nu ne permite să definim noțiunea de cale de reacție intrinsecă. De fapt, gradientul ca și matricea constantelor de forță sînt mărimi care nu rămîn invariante față de alegerea sistemului intern de coordonate. Ele permit doar caracterizarea unui set de sisteme de coordonate corelate prin transformări unitare. Cu toate acestea, localizarea punctelor staționare rămîne invariantă în raport cu orice sistem de coordonate.

Pentru a determina o cale de reacție mai interesantă decît cea bazată pe coborîrea cea mai bruscă din starea de tranziție către reactanți sau

către produși, dorim să găsim o curbă invariantă în condițiile transformării de coordonate și a trecerilor prin cele trei puncte staționare care caracterizează reactanții, structura de tranziție și produșii [22]. Pentru a realiza acest lucru, vom exprima ecuațiile Lagrange în raport cu coordonatele de deplasare internă (**S** în ecuația (7.16)) :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,\frac{\partial T}{\partial \dot{\mathbf{S}}}+\frac{\partial V}{\partial \mathbf{S}}=\mathbf{0} \tag{8.28}$$

unde :

$$2T=\dot{\mathbf{S}}'\mathbf{G}^{-1}\dot{\mathbf{S}} \qquad \text{(vezi ecuația (7.148))}$$

și

$$V(S)=V(0)+(\nabla V)_0'\mathbf{S}+\frac{1}{2}\mathbf{S}'(\nabla\nabla' V)_0\mathbf{S}$$

$$=V(0)+\mathbf{g}_0'\mathbf{S}+\frac{1}{2}\mathbf{S}'\mathbf{H}_0\mathbf{S}. \qquad \text{(vezi ecuația (7.17))}$$

Atunci :

$$\nabla V(\mathbf{S})=\mathbf{g}_0+\mathbf{H}_0\mathbf{S}$$

Aceste ecuații duc la :

$$\mathbf{G}^{-1}\ddot{\mathbf{S}}+\mathbf{g}_0+\mathbf{H}_0\mathbf{S}=\mathbf{0}$$

sau

$$\ddot{\mathbf{S}}+\mathbf{G}\mathbf{g}_0+\mathbf{G}\mathbf{H}_0\mathbf{S}=\mathbf{0} \tag{8.29}$$

Putem acum dovedi că **Gg** ca și **GH** sînt doi invarianți. Să luăm un alt sistem de coordonate **v** corelat cu **S** prin :

$$\mathbf{S}=\mathbf{P}\mathbf{v} \tag{8.30}$$

deoarece :

$$\mathbf{S}=\mathbf{B}\boldsymbol{\xi} \qquad \text{(ecuația (7.143))}$$

și

$$\mathbf{G}_S=\mathbf{B}\boldsymbol{\mu}\mathbf{B}' \qquad \text{(ecuația 7.147)}$$

Atunci **G** se transformă ca :

$$\mathbf{G}_v=\mathbf{P}^{-1}\mathbf{G}_S\mathbf{P}^{-1'} \tag{8.31}$$

observînd că **g** și **H** se transformă ca :

Pentru **g** : $$\mathbf{g}_v=\mathbf{P}'\mathbf{g}_S \qquad \text{(ecuația (7.29))}$$

Pentru **H** : $$\mathbf{H}_v=\mathbf{P}'\mathbf{H}_S\mathbf{P} \qquad \text{(ecuația (7.30))}$$

Atunci : $$\mathbf{G}_v\mathbf{g}_v=\mathbf{P}^{-1}\mathbf{G}_S\mathbf{g}_S \tag{8.32}$$

$$\mathbf{G}_v\mathbf{H}_v=\mathbf{P}^{-1}\mathbf{G}_S\mathbf{H}_S\mathbf{P} \tag{8.33}$$

Aceste expresii arată că $\mathbf{Gg}$ trebuie transformat ca un vector și $\mathbf{GH}$ ca un tensor. Astfel, ecuațiile mișcării pot fi considerate ca invariante și utilizate pentru construirea unei căi intrinseci de reacție. În starea de tranziție, gradientul suprafeței energiei potențiale este zero ; atunci :

$$(\neq)\ddot{\mathbf{S}} + \mathbf{GHS} = \mathbf{0} \tag{8.34}$$

În raport cu coordonatele normale $\mathbf{Q}$, care diagonalizează produsul $\mathbf{GH}$ ($\mathbf{S} = \mathbf{LQ}$ în ecuația (7.159) cu $\mathbf{L}^{-1}\mathbf{GHL} = \Lambda$), obținem :

$$\ddot{\mathbf{Q}} = - \Lambda \mathbf{Q} \tag{8.35}$$

Deoarece avem o structură de tranziție, în matricea $\Lambda$ (paragraful 7.2.3) există o singură valoare proprie negativă și numai una ($\lambda^*$). Aceasta corespunde unei frecvențe de vibrație imaginare. Vectorul propriu asociat ($\mathbf{L}^{-1*}$) poate fi ales local, ca un mod particular de a ocoli structura de tranziție.

Oriunde pe suprafața potențialului unde gradientul energiei este semnificativ diferit de zero, vom limita dezvoltarea Taylor a suprafeței pînă la termenii de ordinul întîi. Atunci, pentru ecuația mișcării, vom obține :

$$\ddot{\mathbf{S}} + \mathbf{Gg} = \mathbf{0} \tag{8.36}$$

Acum, putem defini calea de reacție invariantă prin aplicarea următorului algoritm iterativ [23] :

a) Pornind de la structura de tranziție, facem un mic pas, alternativ, cu reactanții și cu produșii în direcția $\mathbf{L}^{-1*}$.

$$\mathbf{s}_{\pm}^{(0)} = \mathbf{s}_{\neq} \pm \frac{\varepsilon^2 \mathbf{L}^{-1*}}{(\mathbf{L}^{-1*'} \cdot \mathbf{L}^{-1*})^{1/2}} \tag{8.37a}$$

unde $\varepsilon^2$ reprezintă o cantitate infinit de mică.

b) Din punctul nou ($\mathbf{s}_{\pm}^{(0)}$) urmăm direcția definită de vectorul $\mathbf{Gg}$.

$$\mathbf{s}_{\pm}^{(i+1)} = \mathbf{s}_{\pm}^{(i)} - \frac{\varepsilon^2 (\mathbf{Gg})_i}{(\mathbf{g}'\mathbf{G}'\mathbf{Gg})_i^{1/2}} \tag{8.37b}$$

c) Oprim procesul cînd norma vectorului $\mathbf{g}$ devine mai mică decît un prag dat $\eta^2$.

$$\mathbf{g}'\mathbf{g} \leqslant \eta^2. \tag{8.37c}$$

Această definiție a căii de reacție nu poate fi confundată cu nici o traiectorie posibilă, pentru că excludem considerațiile privind rotația întregului sistem care poate perturba evoluția coordonatei interne prin prezența termenilor Coriolis. În plus, la fiecare pas al procesului nostru, menținem (în mod artificial) viteza instantanee la zero ; de fapt, din motive dinamice, ar trebui să avem oriunde :

$$\mathbf{s}^{(i+1)} = \mathbf{s}^{(i)} + \dot{\mathbf{s}}^{(i)} t + (\mathbf{Gg})_i \frac{t^2}{2} \tag{8.38a}$$

și

$$\dot{\mathbf{s}}^{(i+1)} = \dot{\mathbf{s}}^{(i)} + (\mathbf{Gg})_i t \tag{8.38b}$$

Ca exemplificare, în figura 8.5 este prezentată calea de reacție conform definiției anterioare pentru reacția D + HF (curba din sistemul de coordonate **v**).

Actuala definiție a traseului reacției este similară celei a lui Fukui, Kato și Fujimoto care folosesc cele $3N$ coordonate carteziene ponderate

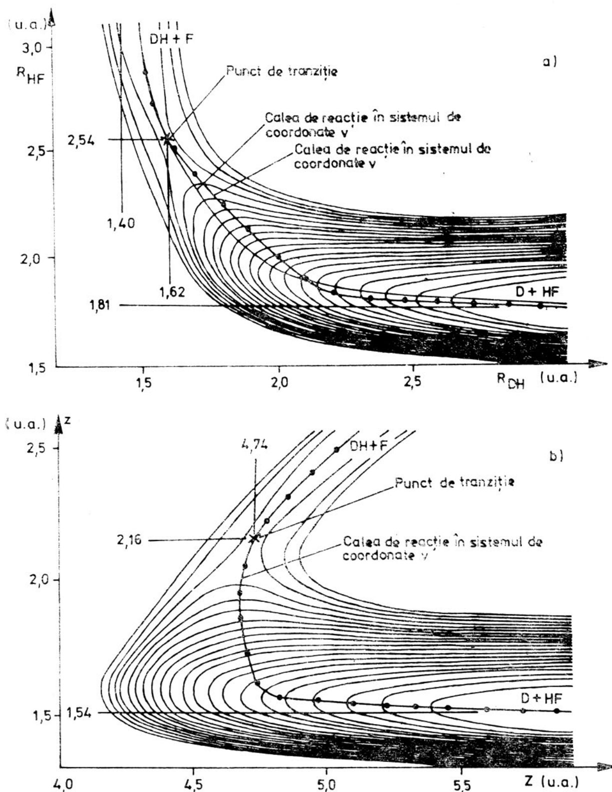



Fig. 8.5. — Calea de reacție invariantă în raport cu coordonatele pentru sistemul D + HF, în comparație cu coborîrea cea mai bruscă din starea de tranziție. Reprodus cu permisiunea Springer-Verlag (Heidelberg).

($q$ în ecuația 7.141) în locul coordonatelor $3N - 6$ (S). În asemenea situație $\mathbf{G}_q$ este o matrice unitate $\mathbf{E}$ și $\ddot{\mathbf{q}} = -\mathbf{g}_q$. Aceasta înseamnă că procedeul obișnuit al coborîrii din starea de tranziție devine utilizabil.

### 8.4.3. Suprafețele multidimensionale din jurul căii de reacție

Problema care se pune acum este de a descrie potențialul de-a lungul căii de reacție interne intrinseci. Numim coordonată de reacție ($\sigma$), coordonata care urmărește pretutindeni calea de reacție. În plus, dorim să găsim setul de $3N - 7$ direcții spațiale rămase în scopul de a dispune de un set complet de coordonate. Să scriem ecuațiile mișcării definite anterior în funcție de coordonatele interne (**S** în ecuația (8.29)) într-un nou sistem **R** corelat cu **S** prin :

$$\mathbf{R} = \mathbf{G}^{-1/2}\mathbf{S} \tag{8.39}$$

Acest sistem este, de fapt, cel folosit pentru a defini calea de reacție. Apoi avem :

$$\ddot{\mathbf{R}} + \mathbf{g}_R + \mathbf{H}_R\mathbf{R} = \mathbf{0} \tag{8.40}$$

unde :

$$\mathbf{g}_R = \mathbf{G}^{1/2\prime}\mathbf{g}_s$$

și

$$\mathbf{H}_R = \mathbf{G}^{1/2\prime}\mathbf{H}_s\mathbf{G}^{1/2}$$

Deoarece $\mathbf{H}_R$ este o matrice simetrică, există o transformare unitară $\mathbf{Y}$ care diagonalizează $\mathbf{H}_R$ ($\mathbf{Y}'\mathbf{H}_R\mathbf{Y} = \Lambda$). Înlocuind pe $\mathbf{H}_R$ cu $\mathbf{Y}\Lambda\mathbf{Y}'$ și înmulțind la stînga cu $\mathbf{Y}'$ ecuația precedentă a mișcării, vom găsi că :

$$\mathbf{Y}'\ddot{\mathbf{R}} + \mathbf{Y}'\mathbf{g}_R + \Lambda\mathbf{Y}'\mathbf{R} = \mathbf{0}$$

sau dacă :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{Y}'\mathbf{R} \tag{8.41}$$

atunci :

$$\ddot{\mathbf{Q}} + \mathbf{g}_Q + \Lambda\,\mathbf{Q} = \mathbf{0} \tag{8.42}$$

Aceasta corespunde unui set de $3N - 6$ ecuații diferențiale independente :

$$\ddot{Q}_i + g_{Qi} + \lambda_i\mathbf{Q}_i = 0 \qquad \forall i \text{ de la } 1 \text{ la } 3N - 6$$

$Q$ definește un sistem de coordonate normale care, la fiecare punct staționar, se transformă în coordonate de vibrație normale.

În plus, întrucît transformarea unitară (**Y**) unește sistemele $Q$ și $R$, direcțiile lui $\mathbf{g}_Q$ și $\mathbf{g}_R$ sînt identice în cele două reprezentări ale lui $Q$ și $R$.

În apropierea punctului de tranziție, dacă urmărim direcția proprie a lui $\mathbf{G}_s\mathbf{H}_s$, corespunzînd curburii sale negative ($\lambda^*$), toate componentele $\mathbf{g}_Q$ sînt zero, cu excepția uneia care corespunde coordonatei de reacție definită anterior. Din motive de continuitate, această condiție restrictivă rămîne adevărată pretutindeni pe calea de reacție atîta timp cît urmează fundul văii. Dacă această afirmație nu poate fi satisfăcută, înainte de diagonalizarea matricei $\mathbf{H}_R$, se elimină direcția $\mathbf{H}_R$ corespunzătoare coordonatelor de reacție [25]:

$$\mathbf{H}_R^P = (\mathbf{E} - \mathbf{P})\mathbf{H}_L(\mathbf{E} - \mathbf{P}) \qquad (8.43)$$

unde $\mathbf{P}$ reprezintă matricea de proiecție pătrată corespunzătoare direcției căii de reacție. Diagonalizarea lui $\mathbf{H}_R^P$ dă $3N - 7$ vectori proprii ortogonali. Ultima direcție proprie are valoarea proprie zero datorită operației de proiectare. Sistemele de coordonate $S$ și $Q$ sînt corelate prin :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{Y}'\mathbf{G}^{-1/2}\mathbf{S} \quad \text{și} \quad \mathbf{S} = \mathbf{G}^{1/2}\mathbf{Y}\mathbf{Q} \;{}^{*)}$$

sau

$$\mathbf{Q} = \mathbf{K}\mathbf{S} \quad \text{și} \quad \mathbf{S} = \mathbf{L}\mathbf{Q}$$

cu

$$\mathbf{K} = \mathbf{L}^{-1} \quad \text{și} \quad \mathbf{L}\mathbf{L}' = \mathbf{G}$$

Acest set de coordonate normale de reacție poate fi utilizat pentru descrierea potențialului oriunde în domenii nu prea mari de-a lungul căii de reacție

$$\hat{V}(\sigma, Q_1, \ldots, Q_{3N-7}) = V_0 + V(\sigma) + \sum_{i=1}^{3N-7} \lambda_i(\sigma)Q_i + \ldots \qquad (8.44)$$

cu

$$\mathbf{Q} = \mathbf{K}(\sigma)\mathbf{S}$$

În practică, procedeul care urmează poate fi utilizat pentru a descrie un astfel de tip de funcție analitică.

1. Se localizează punctul staționar de interes.

2. Se caută calea intrinsecă internă de reacție.

3. Se calculează matricea constantelor de forță $\mathbf{H}_R$ pentru anumite valori ale coordonatelor de reacție.

4. Diagonalizînd pe $\mathbf{H}_R^P$, se definesc coordonatele normale de reacție și curbura asociată ($\lambda_i$).

5. Se înlocuiesc valorile tabelate ale lui $V(\sigma)$ și $\lambda(\sigma)$ printr-o funcție de interpolare unidimensională continuă și cu derivate continue.

---

*) A se compara cu ecuațiile (7.187) și (7.183).

## 8.5. Ecuațiile de mișcare Hamilton

Energia totală a unui sistem poliatomic este dată de :

$$H = T + V \tag{8.45a}$$

unde $V$, energia potențială, este funcție de $3N - 6$ coordonate interne, în timp ce $T$ depinde și de coordonatele asociate cu rotația și translația întregului sistem molecular (vezi paragraful 7.6.1).

$$V = V(s) \tag{8.45b}$$

$$T = T(s, \theta, c, \dot{s}, \dot{\theta}, \dot{c}) = T(\eta, \dot{\eta}) = T(\eta, p) \tag{8.45c}$$

unde $\dot{\eta}$ reprezintă $d\eta/dt$ și $p = \partial T/\partial\dot{\eta}$ reprezintă momentul conjugat al lui $\eta$. Formalismul hamiltonian comparat cu cel al lui Lagrange are avantajul de a conduce la un set de $6N$ ecuații diferențiale de gradul întîi în loc de $3N$ ecuații de gradul al doilea :

$$\dot{\boldsymbol{\eta}} = \frac{\partial H(\eta, p)}{\partial \mathbf{p}} \tag{8.46a}$$

$$\dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial H(\eta, p)}{\partial \boldsymbol{\eta}} \tag{8.46b}$$

Pentru a scrie aceste expresii în detaliu vom prezenta funcția lui Hamilton introdusă în descrierea clasică a mișcării nucleare de rotație și vibrație, într-o formă mai generală [26, 25]. Înainte de a continua acest paragraf este bine să reconsiderăm paragraful 7.6, deoarece deducțiile făcute acolo sînt acum generalizate.

### 8.5.1. Expresia energiei cinetice

Cît privește deducția funcției lui Hamilton pentru mișcarea de rotație-vibrație, să folosim două sisteme de coordonate carteziene : primul este un sistem fixat spațial $XYZ$ (SF) și al doilea fixat pe moleculă $xyz$ (BF) (vezi figurile 7.21 și 7.22). Ultimul este definit în raport cu primul, prin șase condiții Eckart (ecuațiile (7.188) și (7.190)). Conform notației prezentate anterior, vom scrie : $\mathbf{r}_a$ pentru poziția vectorului cartezian al atomului a ; $\mathbf{r}_a^0$ pentru același vector în configurația de referință*) ; $\mathbf{p}_a$ pentru vectorul cartezian al deplasării $(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_a^0)$ ; $\widetilde{m}_a$ pentru masa atomului a.r

Vom scrie, pentru originea și orientarea sistemului BF,

$$\sum_a m_a \mathbf{r}_a(\mathrm{BF}) = \mathbf{0} \tag{8.47a}$$

$$\sum_a m_a \mathbf{r}_a^0(\mathrm{BF}) = \mathbf{0} \tag{8.47b}$$

---

*) În acest scop, $r_a^0$ înlocuiește vectorul de echilibru $r_a^e$ din paragraful 7.6 ; el corespunde punctului căii de reacție intrinsece ($\sigma$) care este cel mai apropiat de punctul curent $r_a$.

Atunci :

$$\sum_a m_a \boldsymbol{\rho}_a(\mathrm{BF}) = \mathbf{0} \tag{8.47c}$$

$$\sum_a m_a \mathbf{r}_a^0(\mathrm{BF}) \times \mathbf{r}_a(\mathrm{BF}) = \mathbf{0} \tag{8.48a}$$

Atunci :

$$\sum_a m_a \mathbf{r}_a^0(\mathrm{BF}) \times \boldsymbol{\rho}_a(\mathrm{BF}) = \mathbf{0} \tag{8.48b}$$

și

$$\sum_a m_a \mathbf{r}_a(\mathrm{BF}) \times \boldsymbol{\rho}_a(\mathrm{BF}) = \mathbf{0} \tag{8.48c}$$

Deoarece scopul nostru este de a exprima funcția lui Hamilton în termenii a $3N - 7$ (pentru cazurile neliniare) coordonate de vibrație ($S$ sau $Q$), a unei coordonate de reacție ($\sigma$), a trei unghiuri euleriene ($\theta$, $\varphi$, $\chi$) și a trei coordonate pentru translația centrului de masă ($\mathbf{c}$), putem introduce încă o condiție pentru a arăta că deplasările carteziene sînt ortogonale cu calea de reacție :

$$\sum_a m_a \left[\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}_a^0(\mathrm{BF})}{\mathrm{d}\sigma}\right] \boldsymbol{\rho}_a(\mathrm{BF}) = \mathbf{0} \tag{8.49a}$$

Atunci :

$$\sum_a m_a \mathbf{r}_0^a(\mathrm{BF}) \times \left[\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}_a^0(\mathrm{BF})}{\mathrm{d}\sigma}\right] = \mathbf{0} \tag{8.49b}$$

dacă

$$\frac{\mathrm{d}r_a^0}{\mathrm{d}\sigma} = -N\left(\frac{\partial V}{\partial r_a}\right)_{r_a = r_a^0} \tag{8.50}$$

unde $N$ reprezintă constanta de normare. Viteza totală a oricărui atom a (ecuația 7.192) se poate exprima acum sub forma :

$$\mathbf{V}_a = \dot{\mathbf{c}}(\mathrm{SF}) + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_a(\mathrm{BF}) + \mathbf{v}_a(\mathrm{BF}) \tag{8.51}$$

unde $\boldsymbol{\omega}$ este vectorul vitezei unghiulare a sistemului mobil de coordonate. Această relație poate fi introdusă în relația energiei cinetice (7.193 a) (renunțînd la indicele BF) :

$$\begin{aligned} 2T &= \sum_a m_a \mathbf{V}_a \cdot \mathbf{V}_a \\ &= \sum_a m_a \dot{\mathbf{c}} \cdot \dot{\mathbf{c}} + \sum_a m_a(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_a) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_a) + \sum_a m_a \mathbf{v}_a \cdot \mathbf{v}_a \\ &+ 2\sum_a m_a(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_a) \cdot \mathbf{v}_a + 2\sum_a m_a \dot{\mathbf{c}} \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_a) + 2\sum_a m_a \dot{\mathbf{c}} \cdot \mathbf{v}_a \end{aligned} \tag{8.52}$$

Să ne întoarcem la cele șapte condiții puse anterior, ca și la derivatele lor în raport cu timpul :

$$\sum_a m_a \mathbf{v}_a = \sum_a m_a \dot{\boldsymbol{\rho}}_a \sum_a m_a \mathbf{v}_a^0 = \mathbf{0} \tag{8.53a}$$

$$\sum_a m_a(\mathbf{v}_a \times \mathbf{r}_a^0 + \mathbf{r}_a \times \mathbf{v}_a^0) = \sum_a m_a(\dot{\boldsymbol{\rho}}_a \times \mathbf{r}_a^0 + \boldsymbol{\rho}_a \times \mathbf{v}_a^0) = \sum_a m_a(\mathbf{v}_a \times \boldsymbol{\rho}_a + \mathbf{r}_a \times \dot{\boldsymbol{\rho}}_a) = \mathbf{0} \tag{8.53b}$$

$$\sum_a m_a \mathbf{v}_a^0 \cdot \boldsymbol{\rho}_a = 0 ; \quad \sum_a m_a \mathbf{r}_a^0 \times \mathbf{v}_a^0 = \mathbf{0} ; \quad \sum_a m_a(\gamma_a^0 \cdot \dot{\boldsymbol{\rho}}_a + \dot{\sigma}\boldsymbol{\Gamma}_a^0 \cdot \boldsymbol{\rho}_a) = 0 \tag{8.53c}$$

$$\mathbf{v}_a^0 = \frac{\mathrm{d}\mathbf{r}_a^0}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\mathbf{r}_a^0}{\mathrm{d}\sigma}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t} = \gamma_a^0 \dot{\sigma} \tag{8.54a}$$

și

$$\gamma_a^0 = \frac{\mathrm{d}\gamma_a^0}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\gamma_a^0}{\mathrm{d}\sigma}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}^2\mathbf{r}_a^0}{\mathrm{d}\sigma^2}\dot{\sigma} = \boldsymbol{\Gamma}_a^0 \dot{\sigma} \tag{8.54b}$$

Găsim, apoi, pentru energia cinetică (8.52) :

$$\begin{aligned} 2T &= (\sum_a m_a)\,\dot{\mathbf{c}} \cdot \dot{\mathbf{c}} + \sum_a m_a(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_a)\cdot(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_a) \\ &+ \dot{\sigma}^2 \sum_a m_a \gamma_a^0 \cdot \gamma_a^0 - 2\dot{\sigma}^2 \sum_a m_a \boldsymbol{\Gamma}_a^0 \cdot \boldsymbol{\rho}_a + \sum_a m_a \dot{\boldsymbol{\rho}}_a \cdot \dot{\boldsymbol{\rho}}_a + \\ &+ 2\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_a m_a \boldsymbol{\rho}_a \times \dot{\boldsymbol{\rho}}_a - 4\dot{\sigma}\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_a m_a \gamma_a^0 \times \boldsymbol{\rho}_a \end{aligned} \tag{8.55}$$

Adunînd acum toți vectorii într-o matrice :

$$\mathbf{c} = (c_g) ; \quad \boldsymbol{\omega} = (\omega_g) ; \quad \mathbf{R} = \{\mathbf{r}_a\} ; \quad \mathbf{R}^0 = \{\mathbf{r}_a^0\} ; \quad \boldsymbol{\xi} = \{\boldsymbol{\rho}_a\} = \mathbf{R} - \mathbf{R}^0$$

$$\boldsymbol{\gamma}^\circ = \{\gamma_a^0\} ; \quad \boldsymbol{\Gamma}^0 = \{\boldsymbol{\Gamma}_a^0\} ; \quad \operatorname{diag} \mathbf{m} = \{\sum_a m_a\} \text{ și } \operatorname{diag} \mathbf{M} = \{m_a\} \tag{8.56}$$

vom scrie :

$$\begin{aligned} 2T &= \dot{\mathbf{c}}'\mathbf{m}\dot{\mathbf{c}} + \boldsymbol{\omega}'\mathbf{I}\boldsymbol{\omega} + \dot{\sigma}^2(\gamma^{0\prime}\mathbf{M}\gamma^0 - 2\boldsymbol{\Gamma}^{0\prime}\mathbf{M}\boldsymbol{\xi}) \\ &+ \dot{\boldsymbol{\xi}}'\mathbf{M}\dot{\boldsymbol{\xi}} + 2\sum_g \omega_g \boldsymbol{\xi}'\mathbf{M}\mathbf{I}^g\dot{\boldsymbol{\xi}} - 4\dot{\sigma}\sum_g \omega_g \gamma^{0\prime}\mathbf{M}\mathbf{I}^g\boldsymbol{\xi} \end{aligned} \tag{8.57}$$

unde g reprezintă componentele carteziene $x$, $y$ sau $z$, $\mathbf{I}^g$ este matricea Meal-Polo $3N \times 3N$ (ecuația (7.197)) iar $\mathbf{I}$ este tensorul momentului de inerție instantaneu :

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_{gh} &= \mathbf{R}'\mathbf{I}^g\mathbf{M}\mathbf{I}^{h\prime}\mathbf{R} \\ &= \mathbf{R}^{0\prime}\mathbf{I}^g\mathbf{M}\mathbf{I}^{h\prime}\mathbf{R}^0 + 2\mathbf{R}^{0\prime}\mathbf{I}^g\mathbf{M}\mathbf{I}^{h\prime}\boldsymbol{\xi} + \boldsymbol{\xi}'\mathbf{I}^g\mathbf{M}\mathbf{I}^{h\prime}\boldsymbol{\xi} \end{aligned} \tag{8.58}$$

Să observăm că pentru scopul actual, configurația de referință ($\mathbf{r}_a^0$) variază în fiecare punct al căii de reacție și că viteza asociată ($\mathbf{v}_a^0$) nu se anulează ca în tratarea obișnuită a vibrației moleculare (vezi paragraful 7.6). Notăm, de asemenea, că $\gamma^0$ este un vector unitate în spațiul $3N$-dimensional dirijat în lungul căii de reacție și că $\boldsymbol{\Gamma}_a^0$ (derivata în raport cu $\sigma$) se asociază cu curbura căii de reacție.

Putem acum să-l exprimăm pe $T$ în termenii oricăror deplasări interne $\mathbf{S}$ (ecuația (7.16)) folosind formalismul tradițional $\mathbf{GH}$ al lui Wilson (vezi capitolul 7 despre vibrațiile moleculare). Vom introduce următoarele transformări liniare între $\mathbf{S}$ și $\boldsymbol{\xi}$ :

$$\mathbf{S} = \mathbf{B}\boldsymbol{\xi} \tag{8.59}$$

Relația inversă este :

$$\boldsymbol{\xi} = \mathbf{A}\mathbf{S} \tag{8.60}$$

Matricele $\mathbf{B}$ și $\mathbf{A}$ sînt, formal, cele definite prin (7.143) și (7.144) dar nu este necesar să coincidă numeric. $\mathbf{A}$ va exista atîta timp cît cele $3N - 7$ coordonate vibraționale și celelalte șapte coordonate sînt liniar independente. Expresia energiei cinetice necesită, de asemenea, cunoașterea derivatei lui $\boldsymbol{\xi}$ în raport cu timpul. Vom scrie :

$$\dot{\boldsymbol{\xi}} = \mathbf{A}\dot{\mathbf{S}} + \dot{\sigma}\mathbf{a}\mathbf{S} \tag{8.61}$$

unde

$$\mathbf{a} = \frac{\mathrm{d}\mathbf{A}}{\mathrm{d}\sigma}$$

Introducem acum următoarele definiții :

$$\mathbf{Z}^g_{\sigma,S} = (\mathbf{S}'\mathbf{A}'\mathbf{M}\mathbf{I}^g\mathbf{a} - 2\boldsymbol{\gamma}^{0\prime}\mathbf{M}\mathbf{I}^g\mathbf{A})\mathbf{S} \tag{8.62a}$$

$$N_{\sigma\sigma,S} = \boldsymbol{\gamma}^{0\prime}\mathbf{M}\boldsymbol{\gamma}^0 + (\mathbf{S}'\mathbf{a}'\mathbf{M}\mathbf{a} - 2\boldsymbol{\Gamma}^{0\prime}\mathbf{M}\mathbf{A})\mathbf{S} \tag{8.62b}$$

$$\mathbf{Z}^g_S = \mathbf{S}'\mathbf{A}'\mathbf{M}\mathbf{I}^g\mathbf{A} \tag{8.62c}$$

$$\mathbf{N}_{S,\sigma} = \mathbf{S}'\mathbf{a}'\mathbf{M}\mathbf{A} \tag{8.62d}$$

$$\mathbf{N}_{SS} = \mathbf{A}'\mathbf{M}\mathbf{A}(= \mathbf{G}^{-1} \text{ în notația Wilson}) \tag{8.62e}$$

$$\mathbf{Z}_S = \begin{pmatrix} \mathbf{Z}^x_S \\ \mathbf{Z}^y_S \\ \mathbf{Z}^z_S \end{pmatrix} \quad \text{și} \quad \mathbf{Z}_{\sigma,S} = \begin{pmatrix} Z^x_{\sigma,S} \\ Z^y_{\sigma,S} \\ Z^z_{\sigma,S} \end{pmatrix} \tag{8.62f}$$

În formă matriceală, energia cinetică devine :

$$2T = \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{S}} \\ \dot{\sigma} \\ \boldsymbol{\omega} \\ \dot{\mathbf{c}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{N}_{SS} & & \text{Sim.} & \\ \mathbf{N}_{S,\sigma} & N_{\sigma\sigma.S} & & \\ \mathbf{Z}_S & \mathbf{Z}_{\sigma.S} & \mathbf{I} & \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{S}} \\ \dot{\sigma} \\ \boldsymbol{\omega} \\ \dot{\mathbf{c}} \end{pmatrix} \tag{8.63}$$

Acum putem examina cele $3N-7$ coordonate normale $Q$ de reacţie din paragraful 8.43 :

$$\mathbf{S} = \mathbf{LQ} \tag{8.64}$$

Diferenţiind ultima relaţie în raport cu timpul obţinem :

$$\dot{\mathbf{S}} = \dot{\boldsymbol{\sigma}}\mathfrak{L}\mathbf{Q} + \mathbf{L}\dot{\mathbf{Q}} \tag{8.65}$$

unde $\mathfrak{L}$ reprezintă $d\mathbf{L}/d\sigma$. Vom rescrie energia cinetică astfel :

$$2T = \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{Q}} \\ \dot{\sigma} \\ \boldsymbol{\omega} \\ \dot{\mathbf{c}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{N}_{QQ} & & \text{Sim.} & \\ \mathbf{N}_{Q.\sigma} & N_{\sigma\sigma.Q} & & \\ \mathbf{Z}_Q & \mathbf{Z}_{\sigma.Q} & \mathbf{I} & \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{Q}} \\ \dot{\sigma} \\ \boldsymbol{\omega} \\ \dot{\mathbf{c}} \end{pmatrix} \tag{8.66}$$

unde componentele matricei corespund următoarelor expresii :

$$\mathbf{I} = \mathbf{M}^{1/2}\mathbf{AL} \tag{8.67a}$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{M}^{1/2}\mathbf{aL} \tag{8.67b}$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{M}^{1/2}\mathbf{A}\mathfrak{L} \tag{8.67c}$$

$$\mathfrak{L} = \frac{d\mathbf{I}}{d\sigma} = \mathbf{A} + \mathbf{B} \tag{8.67d}$$

Atunci :

$$\mathbf{N}_{QQ} = \mathbf{I}'\mathbf{I} \tag{8.68a}$$

$$N_{\sigma\sigma.Q} = \gamma^{0\prime}\mathbf{M}\gamma^0 - 2\boldsymbol{\Gamma}^{0\prime}\mathbf{M}^{1/2}\mathbf{IQ} + \mathbf{Q}'\mathfrak{L}'\mathfrak{L}\mathbf{Q} \tag{8.68b}$$

$$\mathbf{N}_{Q.\sigma} = \mathbf{Q}'\mathfrak{L}'\mathbf{I} = \mathbf{Q}'\boldsymbol{\xi}_\sigma \tag{8.68c}$$

$$\mathbf{Z}_Q^g = \mathbf{Q}'\mathbf{I}'\mathbf{I}^g\mathbf{I} = \mathbf{Q}'\boldsymbol{\xi}_Q^g \tag{8.68d}$$

$$Z_{\sigma Q}^g = -2\,\boldsymbol{\gamma}^{0\prime}\mathbf{M}^{1/2}\mathbf{I}^g\mathbf{IQ} + \mathbf{Q}'(\mathbf{I}'\mathbf{I}^g\mathfrak{L})\mathbf{Q} \tag{8.68e}$$

$$I^{gh} = \mathbf{R}^{0\prime}\mathbf{I}^g\mathbf{M}\mathbf{I}^{h\prime}\mathbf{R}^0 + 2\mathbf{R}^{0\prime}\mathbf{M}^{1/2}\mathbf{I}^g\mathbf{I}^{h\prime}\mathbf{IQ} + \mathbf{Q}'\mathbf{I}'\mathbf{I}^g\mathbf{I}^{h\prime}\mathbf{IQ} \tag{8.68f}$$

Matricea $\mathbf{l}$ este pur și simplu transformarea liniară între coordonatele normale și deplasările carteziene ponderate după masă ($q$), așa cum au fost introduse anterior de ecuațiile (7.174) și (7.175) :

$$\mathbf{q} = \mathbf{lQ} \qquad \text{și} \qquad \mathbf{Q} = \mathbf{l'q} \qquad \text{cu} \qquad \mathbf{l'l} = \mathbf{E} \tag{8.69}$$

Energia cinetică de mai sus poate fi exprimată în raport cu momentele conjugate. Pentru a avea o expresie mai simplă pentru $T$, să folosim mai întîi următoarele definiții :

$$\mathbf{i} = \begin{pmatrix} N_{\sigma\sigma,Q} & \mathbf{Z}'_{\sigma,Q} \\ \mathbf{Z}_{\sigma,Q} & \mathbf{I} \end{pmatrix} \tag{8.70a}$$

$$\mathbf{Z} = \begin{pmatrix} \mathbf{N}_{Q\,\sigma} \\ \mathbf{Z}_{Q} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{Q}'\boldsymbol{\xi}_{\sigma} \\ \mathbf{Q}'\boldsymbol{\xi}_{Q} \end{pmatrix} \tag{8.70b}$$

$$\dot{\boldsymbol{\Omega}} = \begin{pmatrix} \dot{\sigma} \\ \boldsymbol{\omega} \end{pmatrix} \tag{8.70c}$$

Deoarece translația centrului de masă este complet separată de alte mișcări, în continuare vom neglija acest moment, presupunînd $\dot{\mathbf{c}} = 0$. Energia cinetică devine :

$$2T = \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{Q}} \\ \dot{\boldsymbol{\Omega}} \end{pmatrix}' \begin{pmatrix} \mathbf{E} & \mathbf{Z}' \\ \mathbf{Z} & \mathbf{i} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{Q}} \\ \dot{\boldsymbol{\Omega}} \end{pmatrix} \tag{8.71}$$

Apoi, avem :

$$\mathbf{P} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\mathbf{Q}}} = \dot{\boldsymbol{\Omega}} + \mathbf{Z}'\dot{\boldsymbol{\Omega}} \tag{8.72}$$

$$\boldsymbol{\Pi} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\boldsymbol{\Omega}}} = \mathbf{i}\dot{\boldsymbol{\Omega}} + \mathbf{Z}\dot{\mathbf{Q}}$$

$$= (\mathbf{i} - \mathbf{ZZ}')\dot{\boldsymbol{\Omega}} + \mathbf{ZP}$$

$$= \mathbf{i}^{*}\dot{\boldsymbol{\Omega}} + \boldsymbol{\pi} \tag{8.73}$$

De aici, rezultă :

$$2T = \mathbf{P'P} + (\boldsymbol{\Pi} - \boldsymbol{\pi})'\mathbf{i}^{*-1}(\boldsymbol{\Pi} - \boldsymbol{\pi}) \tag{8.74}$$

### 8.5.2. Ecuațiile de mișcare

Derivatele lui $T$ în raport cu $\eta$ ($\{Q\sigma\theta\}$, unde $\theta$ reprezintă unghiurile euleriene $\theta$, $\varphi$, $\chi$) și $p$ (momentele conjugate : $p = \partial T/\partial\dot{\eta}$) necesare spre a defini setul de ecuații diferențiale, sînt de forma :

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{\boldsymbol{\eta}}} = \begin{pmatrix} \partial T/\partial \dot{\mathbf{Q}} \\ \partial T/\partial \dot{\boldsymbol{\sigma}} \\ \partial T/\partial \dot{\boldsymbol{\theta}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial T/\partial \dot{\mathbf{Q}} \\ \partial T/\partial \dot{\boldsymbol{\sigma}} \\ \boldsymbol{\rho}' \partial T/\partial \boldsymbol{\omega} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{P} \\ P_\sigma \\ \boldsymbol{\rho}'\mathbf{M} \end{pmatrix} \tag{8.75}$$

unde $\boldsymbol{\rho}$ este matricea care leagă pe $\boldsymbol{\omega}$ de $\dot{\boldsymbol{\theta}}$ prin :

$$\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\rho}\dot{\boldsymbol{\theta}} \qquad \text{(ecuația (7.221))}$$

cu :

$$\boldsymbol{\rho} = \begin{pmatrix} \sin\chi & -\sin\theta\cos\chi & 0 \\ \cos\chi & \sin\theta\sin\chi & 0 \\ 0 & \cos\theta & 1 \end{pmatrix}$$

Din relațiile (8.71), (8.72) și (8.73) stabilite anterior, avem :

$$2T = \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{Q}} \\ \dot{\boldsymbol{\Omega}} \end{pmatrix}' \begin{pmatrix} \mathbf{E} & \mathbf{Z}' \\ \mathbf{Z} & \mathbf{i} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{Q}} \\ \dot{\boldsymbol{\Omega}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{P} \\ \boldsymbol{\Pi} \end{pmatrix}' \begin{pmatrix} \mathbf{E} & \mathbf{Z}' \\ \mathbf{Z} & \mathbf{i} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{P} \\ \boldsymbol{\Pi} \end{pmatrix} \tag{8.76}$$

Atunci :

$$\begin{pmatrix} \partial T/\partial \mathbf{P} \\ \partial T/\partial \boldsymbol{\Pi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{E} & \mathbf{Z}' \\ \mathbf{Z} & \mathbf{i} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{P} \\ \boldsymbol{\Pi} \end{pmatrix} \tag{8.77}$$

unde nu este greu de obținut numeric inversa matricei pătrate chiar dacă expresia analitică nu se cunoaște. Pe de altă parte :

$$\frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{\eta}} = \begin{pmatrix} \partial T/\partial \mathbf{Q} \\ \partial T/\partial \boldsymbol{\sigma} \\ \partial T/\partial \boldsymbol{\theta} \end{pmatrix} \tag{8.78}$$

$$\frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{\eta}} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\Pi} - \boldsymbol{\pi})' \frac{\partial \mathbf{i}^{*-1}}{\partial \boldsymbol{\eta}} (\boldsymbol{\Pi} - \boldsymbol{\pi}) - \mathbf{P}' \frac{\partial \mathbf{Z}'}{\partial \boldsymbol{\eta}} \boldsymbol{\Omega} \tag{8.79}$$

de unde :

$$\frac{\partial(\boldsymbol{\Pi} - \boldsymbol{\varkappa})}{\partial \boldsymbol{\eta}} = -\frac{\partial \boldsymbol{\pi}}{\partial \boldsymbol{\eta}} = -\frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial \boldsymbol{\eta}}\mathbf{P}$$

și

$$\boldsymbol{\Pi} - \boldsymbol{\pi}_i = \mathbf{i}^*\dot{\boldsymbol{\Omega}}.$$

Deoarece :

$$\mathbf{i}^{*-1}\mathbf{i}^* = \mathbf{E}$$

pentru a evita derivatele analitice ale inversiei lui $\mathbf{I}^*$, găsim :

$$\frac{\partial \mathbf{i}^{*-1}}{\partial \boldsymbol{\eta}} = -\mathbf{i}^{*-1}\frac{\partial \mathbf{i}^*}{\partial \boldsymbol{\eta}} i^{*-1}, \tag{8.80}$$

unde :

$$I^* = \begin{pmatrix} N_{\sigma\sigma,Q} - \mathbf{N}_{Q,\sigma}\mathbf{N}'_{Q,\sigma} & \mathbf{Z}'_{\sigma,Q} - \mathbf{N}_{Q,\sigma}\mathbf{Z}'_Q \\ \mathbf{Z}_{\sigma,Q} - \mathbf{Z}_Q\mathbf{N}'_{Q,\sigma} & \mathbf{I} - \mathbf{Z}_Q\mathbf{Z}'_Q \end{pmatrix} \tag{8.81}$$

Atunci :

$$\frac{\partial \mathbf{i}^*}{\partial \boldsymbol{\eta}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial N_{\sigma\sigma,Q}}{\partial \boldsymbol{\eta}} - 2\frac{\partial \mathbf{N}_{Q,\sigma}}{\partial \boldsymbol{\eta}}\mathbf{N}'_{Q,\sigma} & \\ \frac{\partial \mathbf{Z}_{\sigma,Q}}{\partial \boldsymbol{\eta}} - \frac{\partial \mathbf{Z}_Q}{\partial \boldsymbol{\eta}}\mathbf{N}'_{Q,\sigma} - \mathbf{Z}_Q\frac{\partial \mathbf{N}_{Q,\sigma}}{\partial \boldsymbol{\eta}} & \frac{\partial \mathbf{I}}{\partial \boldsymbol{\eta}} - 2\frac{\partial \mathbf{Z}_Q}{\partial \boldsymbol{\eta}}\mathbf{Z}'_Q \end{pmatrix} \tag{8.82}$$

și

$$\frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial \boldsymbol{\eta}} = \begin{pmatrix} \partial \mathbf{N}_{\sigma,Q}/\partial \boldsymbol{\eta} \\ \partial \mathbf{Z}_Q/\partial \boldsymbol{\eta} \end{pmatrix} \tag{8.83}$$

Pentru derivatele în raport cu coordonatele normale, rezultă că :

$$\frac{\partial N_{\sigma\sigma,Q}}{\partial \mathbf{Q}} = 2\boldsymbol{\mathfrak{L}}'\boldsymbol{\mathfrak{L}}_Q - 2\mathbf{I}'\mathbf{M}^{1/2}\boldsymbol{\Gamma}^0 \tag{8.84a}$$

$$\frac{\partial \mathbf{N}_{Q,\sigma}}{\partial \mathbf{Q}} = \boldsymbol{\mathfrak{L}}'\mathbf{I} = \boldsymbol{\xi}_\sigma \tag{8.84b}$$

$$\frac{\partial \mathbf{Z}^g_Q}{\partial \mathbf{Q}} = \mathbf{I}'\mathbf{I}^g\mathbf{I} = \boldsymbol{\xi}^g_Q \tag{8.84c}$$

$$\frac{\partial \mathbf{Z}^g_{\sigma,Q}}{\partial \mathbf{Q}} = 2\mathbf{I}'\mathbf{I}^g\boldsymbol{\mathfrak{L}}\mathbf{Q} - 2\mathbf{I}'\mathbf{I}^g\mathbf{M}^{1/2}\gamma^0 \tag{8.84d}$$

$$\frac{\partial I^{gh}}{\partial \mathbf{Q}} = 2\mathbf{I}'\mathbf{I}^g\mathbf{I}^{h\prime}\mathbf{M}^{1/2}\mathbf{R}^0 + 2\mathbf{I}'\mathbf{I}^g\mathbf{I}^{h\prime}\mathbf{I}\mathbf{Q}. \tag{8.84e}$$

Pentru derivatele în raport cu coordonata de reacție, avem :

$$\frac{\partial N_{\sigma\sigma.Q}}{\partial \sigma} = 2\mathbf{\Gamma}^{0\prime}\mathbf{M}\boldsymbol{\gamma}^{0} - 2\frac{\partial \mathbf{\Gamma}^{0\prime}}{\partial \sigma}\mathbf{M}^{1/2}\mathbf{I}\mathbf{Q} -$$

$$- 2\mathbf{\Gamma}^{0\prime}\mathbf{M}^{1/2}\mathfrak{L}\mathbf{Q} + 2\mathbf{Q}'\frac{\partial \mathfrak{L}'}{\partial \sigma}\mathfrak{L}\mathbf{Q} \tag{8.85a}$$

$$\frac{\partial \mathbf{N}_{Q.\sigma}}{\partial \sigma} = \mathbf{Q}'\frac{\partial \mathfrak{L}'}{\partial \sigma}\mathbf{I} + \mathbf{Q}'\mathfrak{L}'\mathfrak{L} \tag{8.85b}$$

$$\frac{\partial \mathbf{Z}^{g}_{\sigma Q}}{\partial \sigma} = -2(\mathbf{\Gamma}^{0\prime}\mathbf{M}^{1/2}\mathbf{I}^{g}\mathbf{I} + \boldsymbol{\gamma}^{0\prime}\mathbf{M}^{1/2}\mathbf{I}^{g}\mathfrak{L})\mathbf{Q} +$$

$$+ \mathbf{Q}'\left(\mathfrak{L}'\mathbf{I}^{g}\mathfrak{L} + \mathbf{I}'\mathbf{I}^{g}\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \sigma}\right)\mathbf{Q} \tag{8.85c}$$

$$\frac{\partial \mathbf{Z}^{g}_{Q}}{\partial \sigma} = 2\,\mathbf{Q}'\mathfrak{L}'\mathbf{I}^{g}\mathbf{I} \tag{8.85d}$$

$$\frac{\partial I^{gh}}{\partial \sigma} = 2\boldsymbol{\gamma}^{0\prime}\mathbf{I}^{g}\mathbf{M}\mathbf{I}^{h\prime}\mathbf{R}^{0} + 2(\boldsymbol{\gamma}^{0\prime}\mathbf{M}^{1/2}\mathbf{I}^{g}\mathbf{I}^{h\prime}\mathbf{I} + \mathbf{R}^{0\prime}\mathbf{M}^{1/2}\mathbf{I}^{g}\mathbf{I}^{h\prime}\mathfrak{L})\mathbf{Q}$$

$$+ 2\mathbf{Q}'(\mathfrak{L}\mathbf{I}^{g}\mathbf{I}^{h\prime}\mathfrak{L})\mathbf{Q} \tag{8.85e}$$

În cazurile particulare ale $\partial T/\partial \boldsymbol{\theta}$ rămîn numai :

$$\frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{\theta}} = \boldsymbol{\omega}'\frac{\partial \boldsymbol{m}}{\partial \boldsymbol{\theta}} = \boldsymbol{\omega}'\frac{\partial \rho^{-1\prime}}{\partial \boldsymbol{\theta}}\mathbf{p}_0 \tag{8.86}$$

cu :

$$\frac{\partial(\boldsymbol{\rho}^{-1})'}{\partial\theta} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\cos\chi\cos\theta}{\sin^2\theta} & -\frac{\cos\chi}{\sin^2\theta} \\ 0 & -\frac{\sin\chi\cos\theta}{\sin^2\theta} & \frac{\sin\chi}{\sin^2\theta} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{8.87a}$$

$$\frac{\partial\,(\boldsymbol{\rho}^{-1})'}{\partial\varphi} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{8.87b}$$

$$\frac{\partial(\boldsymbol{\rho}^{-1\prime})'}{\partial\chi} = \begin{pmatrix} \cos\chi & \frac{\sin\chi}{\sin\theta} & \frac{\sin\chi}{\operatorname{tg}\theta} \\ -\sin\chi & \frac{\cos\chi}{\sin\theta} & \frac{\cos\chi}{\operatorname{tg}\theta} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{8.87c}$$

### 8.5.3. Traiectoriile în spațiul fazelor

Fiind dat un punct de plecare dinspre reactant care poate fi exprimat în funcție de coordonatele generalizate (**q**) și momentele cinetice asociate (**p**), ecuațiile lui Hamilton ne permit să cunoaștem evoluția în timp a acestui punct. O asemenea traiectorie în spațiul fazelor pentru un sistem de $N$ atomi se poate obține prin integrarea celor $6N$ ecuații diferențiale cuplate de ordinul întîi ale lui Hamilton (8.46), plecînd de la un set de condiții inițiale alese în zona reactantului. Știm că :

$$\dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial H(p, q)}{\partial \mathbf{p}} \quad \text{și} \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial H(p, q)}{\partial \mathbf{q}}$$

sau, înlocuind cu $y$ atît pe **q** cît și pe **p**, se poate scrie

$$\dot{y} = f[y(t)]. \tag{8.88}$$

Putem integra acest set de ecuații :

$$y(t_\nu + h) = y(t_\nu) + \int_{t_\nu}^{t_\nu + h} \dot{y}(t_\nu)\mathrm{d}t. \tag{8.89}$$

Pentru a realiza acest lucru înlocuim ultima integrală prin formula de cvadratură finită :

$$y(t_\nu + h) = y(t_\nu) + h\sum_{i=0}^{r-1} w_i \dot{y}(t_\nu + \rho_i h) \text{ cu } 0 \leqslant \rho_i \leqslant 1 \tag{8.90}$$

și $r$ fiind gradul cvadraturii. Parametrii $r$, $w_i$ sînt aleși astfel încît să îmbunătățească eficiența metodei numerice. Vom da argumentația generală a doi algoritmi mai tîrziu [27]. În fiecare caz, vom utiliza cel mult formule cvadratice (pentru simplitate), chiar dacă programele disponibile folosesc dezvoltări de ordin superior. Acest nivel depășește intenția noastră imediată ; ne vom mărgini la a descrie cum obținem o estimare tipică pentru $y(t_\nu + h)$. Cel mai obișnuit algoritm este cel previziune-corectare. Să presupunem că avem patru funcții ($y$) și derivatele lor ($\dot{y}$) calculate deja pentru diferiți timpi, fiecare corelată cu cea mai apropiată, printr-o valoare constantă ($h$). Cea dintîi previziune se poate realiza în conformitate cu (vezi fig. 8.6) :

$$y_1(P) = y_{-3} + \frac{4h}{3}(2\dot{y}_{-2} - y_{-1} + 2\dot{y}_0). \tag{8.91}$$

Calculînd derivata în raport cu timpul la predicție ($\dot{y}_1(P)$), corecția se obține din :

$$y_1(c) = y_{-1} + \frac{h}{3}(\dot{y}_{-1} + 4\dot{y}_0 + \dot{y}_1). \tag{8.92}$$

Pentru a evita un pas ($h$) prea lung sau prea scurt pe scala de timp, vom impune o diferență absolută între $y_1(P)$ și $y_1(c)$ într-un domeniu definit :

$$\alpha < |y_1(P) - y_1(c)| < \beta \tag{8.93}$$

Pentru diferențe prea mici, mărimea pasului se dublează și pentru valori prea mari, mărimea pasului se împarte la doi.

Un alt algoritm care pare să fie realmente eficient este propagatorul Bulirsch-Stoer. Pasul $h$ este divizat într-un număr par ($n$) de subdiviziuni

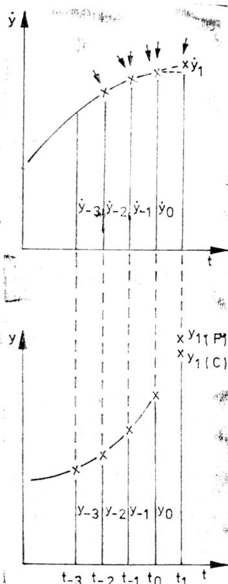



Fig. 8.6. — Reprezentarea algoritmului previziune-corectare. Reprodus cu permisiunea Harper & Row Publishers Inc.

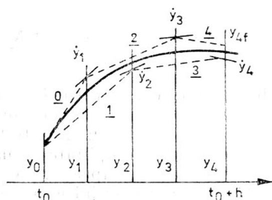



Fig. 8.7. — Reprezentarea algoritmului Bulirsch-Stoer. Reprodus cu permisiunea Harper & Row Publishers Inc.

(patru, în fig. 8.7). Subintervalul principal este o extrapolare liniară a lui $y$ de la $t$ la $t + 2h/n$ utilizînd panta la punctul din mijloc $t + h/n$; astfel :

$$y\left(t + 2\frac{h}{n}\right) = y(t) + 2\frac{h}{n}\dot{y}\left(t + \frac{h}{n}\right). \tag{8.94}$$

Pentru a porni procesul, primul pas trebuie luat ca :

$$y\left(t + \frac{h}{n}\right) = y(t) + \frac{h}{n}\dot{y}(t). \tag{8.95}$$

În același mod, pasul final are lungimea $h/n$. Acest algoritm furnizează o previziune supraevaluată pentru extrapolările impare și una subevaluată pentru extrapolările pare; limitele inferioare și superioare astfel generate converg pentru $t + h$. Un pas complet pentru patru subintervale este redat în figura 8.7 și corespunde următoarelor formule:

Subintervalul de pornire:

$$y_1 = y_0 + \frac{h}{n}\dot{y}_0.$$

Subintervalul de propagare:

$$y_2 = y_0 + \frac{2h}{n}\dot{y}_1$$

$$y_3 = y_1 + \frac{2h}{n}\dot{y}_2$$

$$y_4 = y_2 + \frac{2h}{n}\dot{y}_3$$

Subintervalul final:

$$y_{4f} = y_3 + \frac{h}{n}\dot{y}_4 \qquad (8.96)$$

Menținem pentru ordonata finală ($y(t_0 + h)$) o valoare medie între două valori estimative $y_4$ și $y_{4f}$:

$$y(t_0 + h) = \frac{y_4 + y_{4f}}{2} \qquad (8.97)$$

Aceasta arată că, de la un punct de pornire dat, putem ști ce se va întîmpla după un timp cu sistemul chimic care ne interesează. Evoluția punctului reprezentativ pentru supersistem în spațiul fazelor se numește traiectorie. O astfel de traiectorie poate fi reactivă sau nu, după cum trece sau nu prin punctul de tranziție pentru a găsi configurațiile nucleare similare produșilor. În următoarele trei figuri ilustrăm aceasta pentru ciocnirea F + HD.

Vom folosi sistemul de coordonate interne al distanțelor interatomice ($S = \{r_{HF}, r_{DH}, r_{DF}\}$) pentru a reda mișcările nucleare. La începutul acestor diagrame se observă vibrația moleculei DH (comportarea sinusoidală a curbei $r_{HD}(t)$) ca și apropierea relativă a atomului de fluor. După cel puțin $10^{-13}$ s, atingem zona interacțiunilor triatomice puternice. În cele din urmă, procesul de reacție poate să apară (fig. 8.8 și 8.9) sau nu, (fig. 8.10) în funcție de condițiile inițiale care au fost presupuse. Există $6N - 6$ (în cazul nostru 12) condiții inițiale disponibile care sînt restrînse aici la numai trei, corespunzînd stărilor de translație, rotație și vibrație.

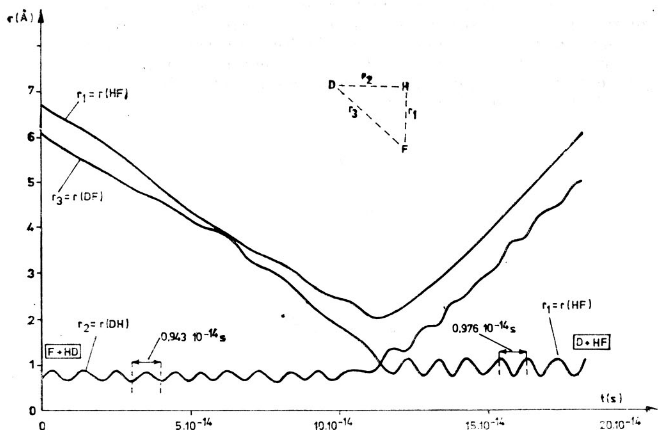



Fig. 8.8. — Procesul de ciocnire F + HD cu valorile inițiale: $V = 0$, $J = 1$ și $v_r = 3{,}9$ cm s$^{-1}$

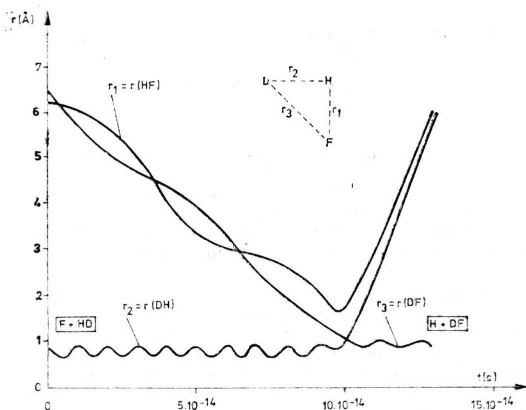



Fig. 8.9. — Procesul de ciocnire F + HD cu valorile inițiale: $V = 0$, $J = 6$ și $v_r = 5{,}0$ cm s$^{-1}$.

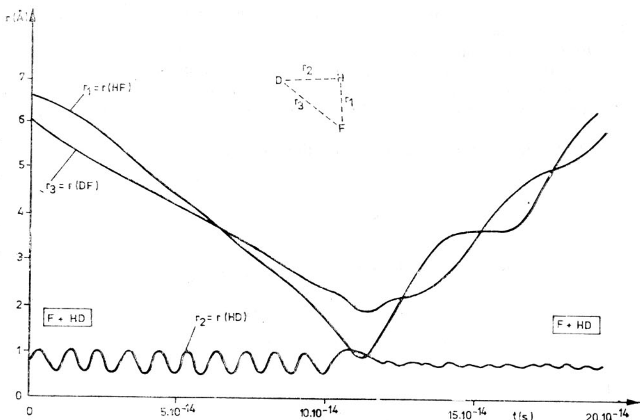



Fig. 8.10. — Procesul de ciocnire F + HD cu valorile inițiale: $V = 1$, $J = 1$ și $v_r = 4{,}1$ cm s$^{-1}$.

## 8.6. Expresia clasică a constantei vitezei de reacție

Cel mai simplu proces de reacție pe care ni-l putem imagina este o ciocnire a două mase punctiforme $A$ și $B$ care se deplasează într-un cîmp de potențial $V_{AB}$. Vom împărți calculul constantei de viteză în două părți [28]:

a) Mai întîi, frecvența ciocnirilor $Z_{AB}$ care exprimă numărul de ciocniri pe unitatea de timp și volum.

b) În al doilea rînd, eficiența fiecărei ciocniri $P_{AB}$ care depinde de numărul de ciocniri reactive.

### 8.6.1. Frecvența ciocnirilor

Frecvența ciocnirilor este o funcție numai de condițiile inițiale pe care le alegem pentru sistem.

a) Viteza relativă ($\mathbf{v}_r$) se definește ca diferența între vitezele obținute în laborator ale fiecărui partener de ciocnire ($\mathbf{v}_A$ și $\mathbf{v}_B$) : $\mathbf{v}_r = \mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B$.

b) Parametrul de ciocnire ($b$) reprezintă distanța dintre direcția vitezei relative aplicată în centrul masei A și în centrul de masă B, la punctul de pornire.

c) Numărul sistemelor A și B din unitatea de volum ($N_A$ și $N_B$).

d) Dacă A și/sau B nu sînt atomi simpli ci molecule, se introduc stările de vibrație-rotație, coordonatele moleculare interne, orientările

moleculelor (reactive) și orientările momentelor lor unghiulare. Vom reveni mai tîrziu la acești parametri.

Distanța inițială de separare ($\rho_0$) dintre centrele maselor A și B nu trebuie luată în considerare, dar trebuie să fie astfel încît, la această distanță, cele două sisteme să nu interacționeze reciproc $((dV_{AB}/d\rho)_{\rho \geqslant \rho_0} = 0)$. Pe de altă parte, viteza centrului de masă **c**, nu influențează frecvența ciocnirilor.

Figura 8.11 prezintă parametrii definiți anterior.

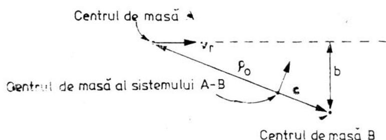



Fig. 8.11. — Ciocnirea a două particule.

#### 8.6.1.1. Volumul de reacție

Volumul de reacție $\tau$ străbătut în unitatea de timp este produsul modulului vitezei relative $|v_r|$ cu suprafața în domeniul $b$ și $b + db$, așa cum se ilustrează în figura 8.12.

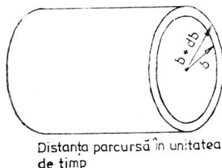



Fig. 8.12. — Volumul de reacție străbătut în unitatea de timp.

$$\tau = |v_r| \cdot 2\pi b \, db \tag{8.98}$$

#### 8.6.1.2. Funcția normalizată a densității de probabilitate a vitezei

Fracțiunea $dp$ de perechi AB, avînd viteza relativă $\mathbf{v}_r$ reprezintă fracțiunea perechilor AB care se mișcă simultan cu viteza în domeniul $[\mathbf{v}_A, \mathbf{v}_A + d\mathbf{v}_A]$ pentru A și $[\mathbf{v}_B, \mathbf{v}_B + d\mathbf{v}_B]$ pentru B. Dacă notăm cu $f(\mathbf{v}_A)$ și $f(\mathbf{v}_B)$, funcțiile normalizate de densitate, atunci :

$$dp(\mathbf{v}_A\mathbf{v}_B) = f(\mathbf{v}_A) \cdot f(\mathbf{v}_B) \cdot d\mathbf{v}_A \cdot d\mathbf{v}_B \tag{8.99}$$

unde :

$$f(\mathbf{v}) = \frac{dp(\mathbf{v})}{d\mathbf{v}} \tag{8.100}$$

cu

$$\iiint\limits_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{v})\,\mathrm{d}\mathbf{v} = \iiint\limits_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p(\mathbf{v}) = 1.$$

Forma explicită a funcţiilor $f(\mathbf{v})$ decurge din situaţia experimentală care trebuie reprodusă. Se pot găsi două tipuri opuse de experimente.

a) ***Echilibrul termic.*** În acest caz se alege, în mod obişnuit, distribuţia Boltzmann pentru $f(v)$ :

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi\, kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \tag{8.101}$$

unde $m$ reprezintă masa sistemului mobil şi $T$ temperatura absolută de echilibru.

b) *Viteza selectată.* Prin utilizarea unui aparat ideal, funcţia densităţii devine o funcţie delta Dirac.

$$f(v) = \delta\,(\mathbf{v} - \mathbf{v}^0). \tag{8.102}$$

Pentru a avea în vedere o situaţie mai realistă, această expresie poate fi înlocuită cu o funcţie gaussiană sau lorentziană.

În figura 8.13 sînt redate diferite experienţe. În cazul reacţiilor în fascicule încrucişate, putem alege viteza individuală a doi parteneri; un

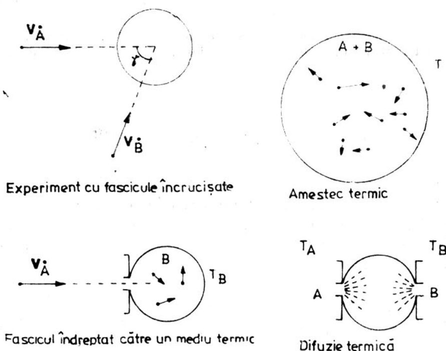



Fig. 8.13. — Cîteva modele experimentale pentru procesul de ciocnire.

focalizator şi un selector de viteză sînt plasaţi pe cele două fascicule pentru a reduce domeniul vitezei atît ca direcţie cît şi ca mărime. Un asemenea

aparat este prezentat în figura 8.14. Funcţia corespunzătoare $p(v_A v_B)$ devine, în caz ideal :

$$dp(\mathbf{v}_A\mathbf{v}_B) = \delta(\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_A^0) - \delta(\mathbf{v}_B - \mathbf{v}_B^0)\, d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B \tag{8.103}$$

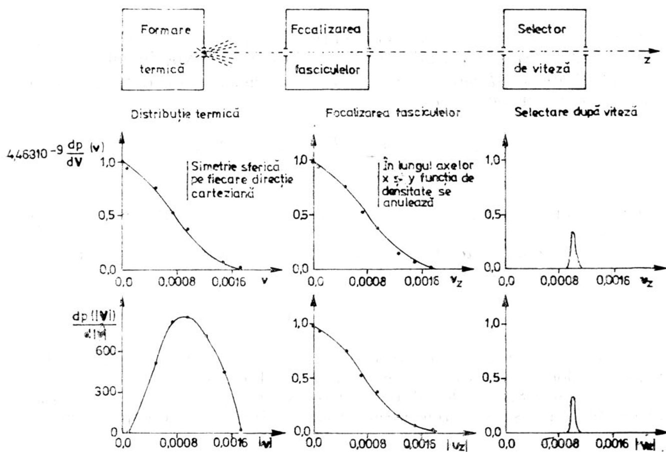



Fig. 8.14. — Obţinerea fasciculelor localizate şi cu viteză selectată pentru atomii de deuteriu la 500 K (distribuţiile nu sînt normalizate, iar viteza este dată în unităţi atomice).

iar norma vitezei relative ($v_r$) :

$$v_r = (v_A^{02} - 2v_A^0 v_B^0 \cos\gamma + v_B^{02})^{1/2} \tag{8.104}$$

unde $\gamma$ reprezintă unghiul de intersecţie al fasciculelor.

Dimpotrivă, în echilibrul termic translaţional au loc ciocniri între sistemele A şi B. Să presupunem (ca generalizare) că cele două temperaturi de echilibru sînt respectiv $T_A$ şi $T_B$. Pe baza funcţiei de distribuţie a lui Boltzmann (8.101), vom scrie :

$$dp(\mathbf{v}_A\mathbf{v}_B) = \left(\frac{m_A m_B}{4\pi^2 k\ T_A T_B}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_A v_A^2}{2kT_A} - \frac{m_B v_B^2}{2kT_B}\right) d\mathbf{v}_A\, d\mathbf{v}_B. \tag{8.105}$$

Deoarece frecvenţa de coliziune este independentă faţă de mişcarea centrului de masă, este convenabil să transformăm această ecuaţie în raport cu noile variabile $\mathbf{v}_r$, viteza relativă şi $\mathbf{c}$, viteza centrului de masă.

Din diagrama lui Newton obținem :

$$\mathbf{v}_A = \mathbf{c} + \frac{m_B}{m_A + m_B}\mathbf{v}_r, \tag{8.106a}$$

$$\mathbf{v}_B = \mathbf{c} + \frac{m_A}{m_A + m_B}\mathbf{v}_r, \tag{8.106b}$$

Dacă definim pe $M$ și $\mu$ ca :

$$M = m_A + m_B \qquad \text{(masa totală)} \tag{8.107 a}$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \qquad \text{(masa redusă)} \tag{8.107 b}$$

putem scrie :

$$\mathrm{d}p(\mathbf{v}_A\mathbf{v}_B) = \left(\frac{\mu M}{4\pi^2k^2T_AT_B}\right)^{3/2}\exp\left\{-\frac{1}{2k}\left[c^2\left(\frac{m_A}{T_A}+\frac{m_B}{T_B}\right)+\right.\right.$$
$$\left.\left.+2\mu\mathbf{v}_r\mathbf{c}\left(\frac{1}{T_A}-\frac{1}{T_B}\right)+\mu\mathbf{v}_r^2\left(\frac{m_B/T_A+m_A/T_B}{M}\right)\right]\right\}\mathrm{d}\mathbf{v}_r\,\mathrm{d}\mathbf{c}. \tag{8.108}$$

Dacă ne imaginăm acum un *amestec termic* unde $T_A = T_B = T$, ecuația anterioară devine :

$$\mathrm{d}p(\mathbf{v}_A\cdot\mathbf{v}_B) = \frac{(\mu M)^{3/2}}{(2\pi kT)^3}\exp\left(\frac{M\mathbf{c}^2+\mu\mathbf{v}_r^2}{2kT}\right)\mathrm{d}\mathbf{v}_r\,\mathrm{d}\mathbf{c}. \tag{8.109}$$

Cum frecvența de coliziune depinde numai de norma vectorului $v_r$, vom integra o astfel de funcție după toate orientările vitezei relative și după viteza centrului de masă.

Deoarece :

$$\mathrm{d}\mathbf{v}_r\mathrm{d}\mathbf{c} = v_r^2\sin\theta\,\mathrm{d}v_r\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}c_x\,\mathrm{d}c_y\,\mathrm{d}c_z, \tag{8.110}$$

atunci :

$$\mathrm{d}p(v_r) = \underset{\theta}{\int_{0}^{\pi}}\underset{\varphi}{\int_{0}^{2\pi}}\underset{c_x}{\int_{-\infty}^{+\infty}}\underset{c_y}{\int_{-\infty}^{+\infty}}\underset{c_z}{\int_{-\infty}^{+\infty}}\mathrm{d}p(\mathbf{v}_r\mathbf{c}) \tag{8.111}$$

dă

$$\mathrm{d}p(v_r) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\mu}{2kT}\right)^{3/2}v_r^2\exp\left(-\frac{\mu v_r^2}{2kT}\right)\mathrm{d}v_r. \tag{8.112}$$

Aceasta nu este altceva decît distribuția Maxwell pentru viteza relativă. Înlocuind $\mu/2kT$ cu $\alpha$, putem scrie :

$$\mathrm{d}p(v_r) = \frac{4\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}}v_r^2\exp(-\alpha v_r^2)\,\mathrm{d}v_r \tag{8.113}$$

Dacă A și B nu sînt atomi izolați ci molecule, se obțin aceleași expresii. Totuși masa redusă $\mu$ trebuie generalizată :

$$\mu' = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}, \tag{8.114}$$

unde $M_A$ și $M_B$ reprezintă masele totale ale sistemelor A și B. În figura 8.15 ilustrăm aceste distribuții pentru cîteva molecule mici și coliziuni atom-diatom. Caracteristicile sînt următoarele (vezi tabelul 8.1) :

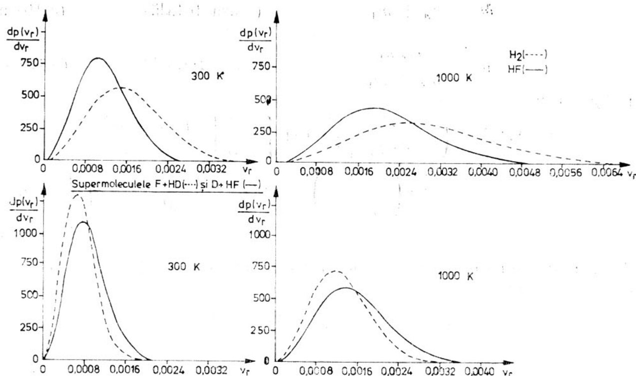



Fig. 8.15. — Distribuția vitezelor relative pentru sistemele moleculare $H_2$, HF, F + HD și D + HF (toate valorile sînt date în unități atomice).

*Tabelul 8.1*

Valorile caracteristice pentru distribuția Maxwell a vitezelor relative normalizate (1 u.a. = $2{,}187653 \times 10^{-8}$ cm s$^{-1}$)

| | $T(K)$ | $10^{-5}\ \alpha$ | $1000\ v_{mp}$ | $1000\ v_-$ | $1000\ v_+$ | $1000\ \langle v \rangle$ | $10^6\ \langle v^2 \rangle$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **HH** | 300 | 4,831 | 1,439 | 0,674 | 2,173 | 1,623 | 3,105 |
| | 1000 | 1,449 | 2,628 | 1,230 | 3,967 | 2,964 | 10,349 |
| **HF** | 300 | 9,176 | 1,043 | 0,488 | 1,576 | 1,177 | 1,635 |
| | 1000 | 2,753 | 1,906 | 0,892 | 2,878 | 2,151 | 5,449 |
| **F + HD** | 300 | 24,500 | 0,633 | 0,296 | 0,955 | 0,714 | 0,600 |
| | 1000 | 7,499 | 1,155 | 0,541 | 1,744 | 1,303 | 2,000 |
| **D + HF** | 300 | 17,544 | 0,755 | 0,353 | 1,140 | 0,852 | 0,855 |
| | 1000 | 5,263 | 1,378 | 0,645 | 2,081 | 1,555 | 2,850 |

a) Viteza cea mai probabilă care corespunde maximului pe curba de distribuţie este dată de :

$$v_{mp} = \sqrt{(1/\alpha)}, \tag{8.115}$$

unde :

$$\left(\frac{df(v)}{dv}\right)_{v_{mp}} = 0.$$

b) Cele două puncte de inflexiune ale curbei de repartiţie apar la :

$$v_{\pm} = \sqrt{\left[(1/\alpha)\left(\frac{5 \pm \sqrt{17}}{4}\right)\right]}. \tag{8.116}$$

cu

$$\left(\frac{d^2f(v)}{dv^2}\right)_{v_{\pm}} = 0.$$

c) Viteza medie este dată de :

$$\langle v\rangle = \sqrt{(4/\pi\alpha)} \tag{8.117}$$

cu

$$\frac{\int_0^{\langle v\rangle} f(v)dv}{\int_0^{\infty} f(v)dv} = \frac{\int_{\langle v\rangle}^{\infty} f(v)dv}{\int_0^{\infty} f(v)dv} = \frac{1}{2}$$

d) Viteza pătratică medie (corelată cu energia medie) corespunde lui :

$$\langle v^2\rangle = \frac{3}{2\alpha} \quad \text{şi} \quad \langle\varepsilon\rangle = \frac{\mu\langle v^2\rangle}{2} = \frac{3}{2}kT. \tag{8.118}$$

Aceste mărimi sînt proporţionale cu $\alpha^{-1/2}$ şi pot fi clasificate în ordine crescătoare astfel :

$$v_- < v_{mp} < \langle v\rangle < \sqrt{(\langle v^2\rangle)} < v_+ \tag{8.119}$$

Coeficienţii asociaţi sînt :

$$0{,}468 < 1{,}000 < 1{,}128 < 1{,}225 < 1{,}510.$$

Pentru ultimele două tipuri de experienţe date în figura 8.14, sînt plauzibile deducţii similare (în cazul fasciculului ultimei experienţe, în cazul difuziei termice integrarea în raport cu $\theta$ şi $\varphi$ trebuie efectuată într-un domeniu limitat depinzînd de aparatul experimental ($0 \leqslant \varphi$, $\theta \leqslant \leqslant \pi$). În continuare, ne vom ocupa de reacţiile în amestec termic, în stare de echilibru.

### 8.6.1.3. Funcția normalizată a densității de probabilitate de rotație-vibrație

Frecvența de ciocnire depinde, de asemenea, de stările interne de rotație și vibrație cînd A și/sau B nu sînt atomi simpli. Dacă $E_{VJ}$ reprezintă energia internă corespunzătoare și $g_{VJ}$ ponderea statistică, statistica Boltzmann ne permite să scriem :

$$f(VJ) = \frac{g_{VJ}}{Q_{rv}} \exp\left(-\frac{E_{VJ}}{kT}\right) \quad (8.120)$$

unde $Q_{rv}$ este factorul de normare, numit și funcție de partiție și este egal cu :

$$Q_{rv} = \sum_{\text{toate stările } VJ} g_{VJ} \exp\left(\frac{-E_{VJ}}{kT}\right) \quad (8.121)$$

Într-un model cvasiclasic, numerele $J$ și $V$ care caracterizează nivelul de rotație-vibrație au valori întregi corespunzătoare numerelor cuantice de rotație și vibrație. Evaluarea directă a unei asemenea funcții necesită cunoașterea primelor nivele de energie internă (în practică, se cere ca $(E_{VJ} - \text{ZPE})/kT$ să fie cel puțin egal cu 9 dacă ZPE reprezintă energia punctului zero). În cele mai multe calcule se acceptă separarea mișcărilor de rotație și de vibrație.

$$f(VJ) = f(V) \cdot f(J). \quad (8.122)$$

Pentru un rotator rigid funcțiile $f(J)$ sînt prezentate în tabelul 8.2.

*Tabelul 8.2*

Nivelele de energie de rotație și ponderea statistică pentru cîteva tipuri de molecule [29]

| Molecula | Componentele momentului de inerție [a] | | | Energia de rotație [b] | Ponderea statistică [c] | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Liniară | $\alpha$ | $\alpha$ | 0 | $AJ(J+1)$ | $2J+1$ | |
| Giroscop simetric de tip oblat | $\alpha$ | $\alpha$ | $\beta$ | $AJ(J+1)+(B-A)K^2$ | $2J+1$<br>$2(2J+1)$ | pentru $K=0$<br>pentru $K>0$ |
| Giroscop simetric de tip prolat | $\alpha$ | $\beta$ | $\beta$ | $BJ(J+1)+(A-B)K^2$ | $2J+1$<br>$2(2J+1)$ | pentru $K=0$<br>pentru $K>0$ |
| Giroscop sferic | $\alpha$ | $\alpha$ | $\alpha$ | $AJ(J+1)$ | $(2J+1)^2$ | |
| Giroscop asimetric | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | — [d] | $2J+1$ | |

[a] Componentele momentului de inerție sînt date în ordine descrescătoare.
[b] Unde $A = \hbar^2/2\alpha$ și $B = \hbar^2/2\beta$
[c] La valoarea dată trebuie adăugată ponderea statistică datorată spinului nuclear.
[d] Cuprinsă între energia giroscopului simetric de tip oblat, respectiv prolat, fară degenerarea corespunzătoare.

În plus, cînd ne interesează cele mai joase nivele ale energiei de vibrație, aproximația armonică poate fi considerată ca fiind destul de corectă :

$$f(V) = \prod_i f(v_i) = \prod_i \frac{1}{Q_i} \exp\left[ -\frac{\hbar\omega_i(v_i + \frac{1}{2})}{kT} \right], \tag{8.123}$$

unde :

$$Q_i = \sum_{j=0}^{\infty} \exp\left[\frac{\hbar\omega_i(j + \frac{1}{2})}{kT}\right]. \tag{8.124}$$

Aceste funcții $f(VJ)$ sînt prezentate în figura 8.16 pentru moleculele $H_2$ si HF. Rezultă că starea fundamentală de vibrație este singura proba-

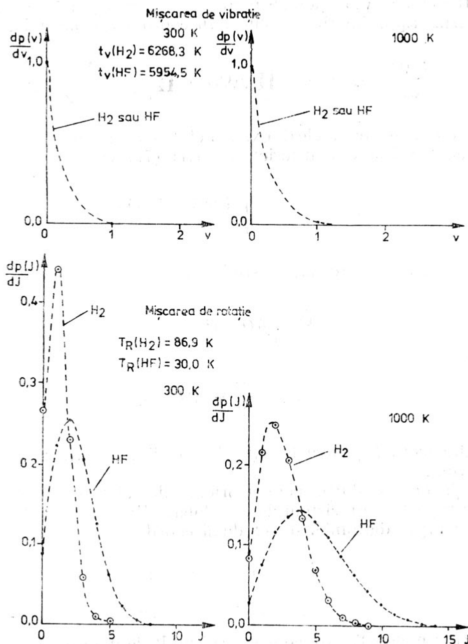



Fig. 8.16. — Funcția de distribuție pentru rotație-vibrație în $H_2$ (⊙) și HF (·).

bilă, chiar la 1 000 K. Cele mai probabile stări de rotație sînt

| | la 300 K | la 1 000 K |
|---|---|---|
| Pentru $H_2$: | $J = 1$ | $J = 2$ |
| Pentru HF: | $J = 2$ | $J = 4$ |

#### 8.6.1.4. Funcția densității de probabilitate pentru coordonatele interne și orientările moleculare

În cele din urmă, frecvența ciocnirii depinde de parametrii nucleari cînd A și/sau B nu sînt atomi simpli. De obicei, coordonatele interne (lungimile și unghiurile de legătură) sînt limitate la domeniul punctelor lor clasice de extrem interne și externe. Funcția de distribuție în spațiul fazelor pentru stările vibraționale liante de cea mai joasă energie poate fi găsită pe baza aproximării armonice. În coordonate normale, vom scrie :

$$\frac{\mathrm{d}p(Q)}{\mathrm{d}Q} = f(\{Q\}) = \prod_i f(Q_i) = \prod_i \frac{N_i}{(Q_i^{(\pm)2} - Q_i^2)^{1/2}}, \tag{8.125}$$

unde $Q_i^{(\pm)}$ reprezintă punctele de extrem clasice asociate cu modul de vibrație $i$ așa cum a fost dat anterior (ecuația (7.277)) :

$$Q_i^{(\pm)} = \pm \sqrt{\left[\frac{\hbar(2v_i + 1)}{\omega_i}\right]}$$

și $N_i$ este factorul de normare astfel încît :

$$\int_{Q^{(-)}}^{Q^{(+)}} f(Q)\,\mathrm{d}Q = 1.$$

Atunci găsim :

$$N_i = \frac{\pi}{2} \sin(Q_i^{(\pm)^2}). \tag{8.126}$$

O altă metodă pentru funcția densității va fi dată într-un paragraf care va urma.

Funcția de distribuție pentru orientările relative ale moleculelor A și/sau B în raport cu un sistem de coordonate fix este ușor de redat. Cînd B este un compus diatomic, se cer două coordonate :

$$\theta \quad \text{cu } 0 \leqslant \theta \leqslant \pi$$

și

$$\varphi \quad \text{cu } 0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi.$$

Pentru o moleculă care conține mai mult de doi atomi, este necesară o a treia coordonată

$$\gamma \quad \text{cu } 0 \leqslant \gamma \leqslant 2\pi.$$

Funcţiile corespunzătoare ale densităţii au forma :

$$\mathrm{d}p(\theta) = f(\theta)\,\mathrm{d}\theta = \frac{1}{2}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta \tag{8.127a}$$

$$\mathrm{d}p(\varphi) = f(\varphi)\,\mathrm{d}\varphi = \frac{1}{2\pi}\,\mathrm{d}\varphi \tag{8.127b}$$

$$\mathrm{d}p(\gamma) = f(\gamma)\,\mathrm{d}\gamma = \frac{1}{2\pi}\,\mathrm{d}\gamma. \tag{8.127c}$$

Definiţiile obişnuite pentru aceste trei unghiuri sînt redate în figura 8.17.

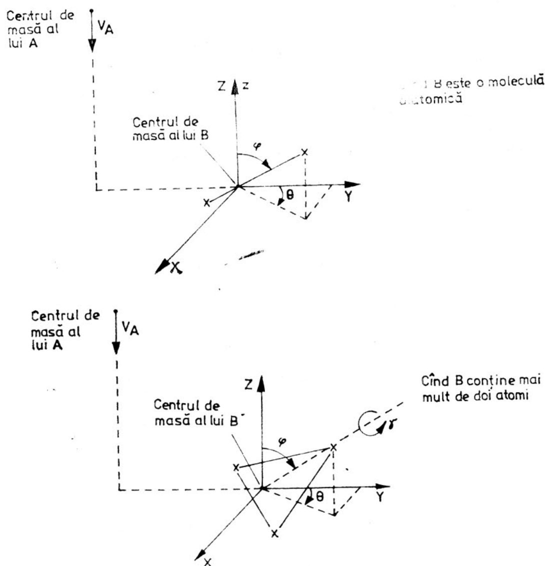



Fig. 8.17. — Parametrii moleculari relativi θ, φ şi γ.

A mai rămas un parametru care trebuie totuşi să fie luat în considerare : orientarea momentului de rotaţie unghiular. Dacă $\eta$ măsoară unghiul dintre direcţia spaţială $Z$ şi axa de rotaţie, atunci

$$\mathrm{d}p(\eta) = f(\eta)\,\mathrm{d}\eta = \frac{1}{2\pi}\,\mathrm{d}\eta \tag{8.128}$$

Să facem acum un rezumat al funcțiilor de densitate de probabilitate prezentate în acest paragraf. Dacă notăm cu $\rho$ setul de variabile legate de coordonatele interne și de orientarea moleculară, atunci :

$$\rho_A = \{Q_1 \ldots Q_{m_A}, \theta, \varphi, \gamma, \eta\}_{\in A} \quad (8.129a)$$

$$\rho_B = \{Q_1 \ldots Q_{m_B}, \theta, \varphi, \gamma, \eta\}_{\in B} \quad (8.129b)$$

și

$$\rho = \{\rho_A, \rho_B\}$$

este un vector de $3N-6$ coordonate. Expresia densității va fi dată de :

$$dp(p) = f(\rho)d\rho = f(\rho_A)f(\rho_B)\, d\rho_A\, d\rho_B. \quad (8.130)$$

**8.6.1.5. Frecvența totală a ciocnirilor**

Din relațiile definite anterior (8.98)–(8.103), (8.113), (8.122) și (8.130)) vom scrie frecvența totală a ciocnirilor :

$$dZ_{AB} = N_A N_B \cdot v_r \cdot 2\pi b\, db \cdot f(v_r)dv_r \cdot f(V_A V_B J_A J_A) \cdot f(\rho)\, d\rho. \quad (8.131)$$

Acum putem da o formulare mai explicită pentru cîteva tipuri de experiențe $A+B$.

a) Ciocnirea atom-atom în fasciculele încrucișate :

$$dZ_{AB} = N_A N_B \cdot 2\pi b\, db(v_A^{02} + v_B^{02} - 2v_A^0 v_B^0 \cos\gamma)^{1/2} \quad (8.132)$$

b) Ciocnirea atom-atom în mediul termic :

$$dZ_{AB} = N_A N_B \cdot 2\pi b\, db\, \frac{4\alpha^{1/2}}{\sqrt{\pi}} v_r^3 \exp(-\alpha v_r^2)\, dv_r \quad (8.133)$$

c) Ciocnirea atom-diatom în fascicule transversale :

$$dZ_{AB} = N_A N_B \cdot 2\pi b\, db(v_A^{02} + v_B^{02} - 2v_A^0 v_B^0 \cos\gamma)^{1/2} f(V_B J_B) \times$$
$$\times f(r_B)\, dr_B \cdot \frac{1}{2} \sin\theta_B\, d\theta_B \frac{1}{2\pi}\, d\varphi_B \frac{1}{2\pi}\, d\eta_B. \quad (8.134)$$

d) Ciocnirea atom-diatom în mediul termic :

$$dZ_{AB} = N_A N_B \cdot 2\pi b\, db \frac{4\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} v_r^3 \exp(-\alpha v_r^2)\, dv_r\, f(V_B J_B) \times$$
$$\times f(r_B)\, dr_B \cdot \frac{1}{2} \sin\theta_B\, d\theta_b \frac{1}{2\pi}\, d\varphi_B \frac{1}{2\pi}\, d\eta_B. \quad (8.135)$$

e) Ciocnirea diatom-diatom în mediul termic :

$$dZ_{AB} = N_A N_B \cdot 2\pi b\, db \frac{4\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} v_r^3 \exp(-\alpha v_r^2)\, dv_r f(V_A J_A) \times$$
$$\times f(V_B J_B) f(r_A)\, dr_A f(r_B)\, dr_B \cdot \frac{1}{2} \sin\theta_A\, d\theta_A \cdot \frac{1}{2} \sin\theta_B\, d\theta_B \times$$
$$\times \frac{1}{2\pi}\, d\varphi_A \frac{1}{2\pi}\, d\varphi_B \frac{1}{2\pi}\, d\eta_A \frac{1}{2\pi}\, d\eta_B. \quad (8.136)$$

f) Ciocnirea atom-triatom în mediul termic:

$$dZ_{AB} = N_A N_B \cdot 2\pi b\, db \frac{4\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} v_r^3 \exp(-\alpha v_r^2)\, dv_r f(V_B J_B) \times$$

$$\times f(Q_1(B), Q_2(B), Q_3(B))\, dQ_1\, dQ_2\, dQ_3 \times$$

$$\times \frac{1}{2} \sin\theta_B\, d\theta_B \frac{1}{2\pi}\, d\varphi_B \frac{1}{2\pi}\, d\gamma_B \frac{1}{2\pi}\, d\eta_B. \qquad (8.137)$$

### 8.6.2. Expresia constantei vitezei de reacție

Viteza de reacție este exprimată, în mod clasic, prin variația numărului de molecule reactante în unitatea de timp și de volum. O asemenea cantitate este considerată ca fiind proporțională cu numărul de particule din unitatea de volum, pentru fiecare din partenerii reactanți ($N_A$ și respectiv $N_B$)

$$-\frac{dN_{AB}}{dt} = kN_A N_B, \qquad (8.138)$$

unde $k$ este constanta vitezei de reacție.

Conform paragrafului anterior găsim că viteza de reacție este egală cu numărul de ciocniri reactive pe unitatea de timp și volum. Aceasta înseamnă că este egală cu produsul dintre frecvența ciocnirilor $Z_{AB}$ și eficiența ciocnirii $P_{AB}$:

$$-\frac{dN_{AB}}{dt} = \int P_{AB} dZ_{AB} \qquad (8.139)$$

Eficiența ciocnirii $P_{AB}$ este o funcție adimensională care depinde de aceeași factori ca și $dZ_{AB}$ și este egală cu unitatea cînd ciocnirea este reactivă și zero altfel.

Integrarea redată în ultima formulă trebuie să includă toate situațiile experimentale disponibile. O astfel de integrare se poate efectua în două etape. Mai întîi vom face o medie a tuturor coordonatelor de orientare și a celor moleculare interne ($\{\rho\}$) ca și a parametrului de ciocnire $b$. Acești factori nu pot fi modificați prin schimbarea tipului de experiment pe care îl facem. Apoi definim secțiunea eficace totală de reacție $S(v_r, V, J)$ care depinde numai de factorii care au mai rămas: viteza relativă și numerele cuantice de rotație-vibrație:

$$S(v_r VJ) = \int db \cdot 2\pi b \int d\rho f(\rho) P_{AB}(v_r VJb\rho). \qquad (8.140)$$

De exemplu, pentru ciocnirea termică atom-diatom avem :

$$S(v_r VJ) = \int_0^\infty db \cdot 2\pi b \int_{Q^{(-)}}^{Q^{(+)}} dQ_B f(Q_B) \int_0^\pi d\theta_B \cdot \frac{1}{2} \sin\theta_B \times$$

$$\times \int_0^{2\pi} d\varphi_B \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\gamma_B \cdot \frac{1}{2\pi} P_{AB}(v_r V_B J_B b Q_B \theta_B \varphi_B \gamma_B). \qquad (8.141)$$

Expresia vitezei de reacție devine :

$$-\frac{dN_{AB}}{dt} = N_A N_B \int_0^\infty dv_r v_r f(v_r) \sum_{VJ} f(VJ) S(v_r\ VJ), \qquad (8.142)$$

unde termenul $\sum_{VJ} f(VJ)$ include însumarea tuturor nivelelor de rotație-vibrație (el devine $\sum_{VJK} f(VJK)$, unde numărul cuantic $K$ trebuie să fie inclus) pentru cei doi parteneri A și B dacă aceștia nu sînt atomi simpli.

Dezvoltarea corespunzătoare pentru o ciocnire termică atom-diatom este :

$$-\frac{dN_{AB}}{dt} = N_A N_B \int_0^\infty dv_r v_r^3 \frac{4\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \exp(-\alpha v_r^2) \sum_{VJ} \frac{g_{VJ}}{Q} \exp\left(-\frac{E_{VJ}}{kT}\right) S(v_r VJ). \qquad (8.143)$$

Comparînd cele două expresii ale vitezei de reacție (8.138) și (8.142) este ușor să obținem expresia constantei de viteză :

$$k(v_r VJ) = v_r S(v_r\ VJ). \qquad (8.144)$$

Dacă introducem, în această expresie, repartiția de translație-rotație-vibrație pentru proiectul experimental care ne interesează obținem :

$$k = -\frac{1}{N_A N_B} \frac{dN_{AB}}{dt} = \int_0^\infty dv_r f(v_r) \sum_{VJ} f(VJ) k(v_r VJ). \qquad (8.145)$$

## 8.6.3. Calculul constantei vitezei de reacție

### 8.6.3.1. Metoda de integrare Monte-Carlo

Integrala multidimensională redată mai sus pentru $k(T)$ este nerezolvabilă în mod analitic. Cu toate acestea vom folosi cîteva procedee numerice. Cel mai simplu este metoda Monte Carlo [30]. Prin această metodă, evaluarea integralei se înlocuiește cu un estimator al ei care reprezintă media funcției ce urmează a fi integrată.

Să ne imaginăm o funcție $\varphi(x_1 \ldots x_n)$ care urmează a fi integrată în domeniul $[0, 1]$:

$$I = \int_0^1 \varphi(x_1 \ldots x_n)\, dx_1 \ldots dx_n. \tag{8.146}$$

Dacă $\{\xi_{11} \ldots \xi_{1p}, \ldots \xi_{n1} \ldots \xi_{np}\}$ sînt $p$ seturi de $n$ numere aleatoare repartizate uniform în domeniul $[0, 1]$, atunci

$$\hat{\theta} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^{p} \varphi(x_1 = \xi_{1i} \ldots x_n = \xi_{ni}) \tag{8.147}$$

este un estimator absolut corect pentru $I$ ($\lim_{p\to\infty} \theta = I$) și varianța lui ($\hat{\sigma}^2$) este:

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^{p} [\varphi(x_1 = \xi_{1i} \ldots x_n = \xi_{ni}) - \hat{\theta}]^2 \tag{8.148}$$

Să reținem că în loc de numere aleatoare se pot folosi și serii nealeatoare (integrare diofantică). Atunci ecuația (8.147) trebuie înlocuită cu $\hat{\theta} = 1/p\sum_i^{p-1}\varphi(\xi)$[31].

Ecuația (8.148) ilustrează faptul că deviația standard $\sigma$ scade cu $p^{-1/2}$. Pentru a reduce pe $\sigma$ de două ori numărul total al evaluărilor funcționale $p$ trebuie înmulțit cu patru. În continuare, metoda converge cu o viteză aproximativ independentă de dimensiunea integralei. În practică, $\{\xi_1 \ldots \xi_p\}$ sînt numere pseudoaleatoare unde $\xi_{i+1}$ depinde de $\xi_i$ în asemenea mod încît setul de elemente este uniform repartizat între 0 și 1 pentru toate valorile lui $p$ care nu sînt prea mici.

Dacă vrem să integrăm o funcție dată $\varphi(\mathbf{x})$ ponderată printr-o funcție de distribuție normalizată $w(\mathbf{x})$, pare mult mai util să transformăm integrala noastră în așa fel încît:

$$I = \int_0^1 \varphi(\mathbf{x}) w(\mathbf{x})\, d\mathbf{x} \tag{8.149}$$

devine:

$$I = \int_0^1 \varphi(\boldsymbol{\xi})\, d\boldsymbol{\xi}. \tag{8.150}$$

cu

$$\boldsymbol{\xi}_i = \int_0^{\mathbf{x}_i} w(\mathbf{x})\, d\mathbf{x} \tag{8.151}$$

pentru o funcție normată $w$, unde alegem $\mathbf{x}_i$ pentru a reproduce fiecare $\boldsymbol{\xi}_i$ corespunzător.

În general, cînd domeniul de integrare este $[\mathbf{a}, \mathbf{b}]$ în loc de $[\mathbf{0}, \mathbf{1}]$ și dacă funcția $w(\mathbf{x})$ este nenormalizată, ecuațiile devin :

$$I = \int_{\mathbf{a}}^{\mathbf{b}} w(\mathbf{x})\,\varphi(\mathbf{x})\,\mathrm{d}\mathbf{x} = \int_{\mathbf{a}}^{\mathbf{b}} w(\mathbf{x})\,\mathrm{d}\mathbf{x} \int_{0}^{1} \varphi(\boldsymbol{\xi})\,\mathrm{d}\boldsymbol{\xi}, \tag{8.152}$$

$$I \simeq \hat{\theta} = \frac{\int_{\mathbf{a}}^{\mathbf{b}} w(\mathbf{x})\,\mathrm{d}\mathbf{x}}{p} \sum_{i=1}^{p} \varphi(\mathbf{x}_i), \tag{8.153}$$

cu :

$$\boldsymbol{\xi}_i = \frac{\int_{\mathbf{a}}^{\mathbf{x}_i} w(\mathbf{x})\,\mathrm{d}\mathbf{x}}{\int_{\mathbf{a}}^{\mathbf{b}} w(\mathbf{x})\,\mathrm{d}\mathbf{x}} \tag{8.154}$$

Ultima ecuație înseamnă că pentru $\mathbf{x}_i$ alegem o asemenea valoare încît $100 \times \boldsymbol{\xi}_i$ la sută din valorile lui $\mathbf{x}$ să fie mai mici sau egale cu $\mathbf{x}_i$ conform funcției de distribuție $w(\mathbf{x})$. Ecuația (8.154) poate fi rezolvată prin procedee standard precum metoda Newton-Raphson.

Totuși, deoarece expresia are o singură rădăcină, este mai simplu să împărțim intervalul $[a, b]$ în $q$ părți (exemplu $q = 10$) ; pentru fiecare valoare selectată $x'$ calculăm elementul corespunzător $\xi'$ și verificăm cît de aproape este $\xi_0'$ de $\xi_i$. Reluăm procedeul nostru într-un interval mai mic $[x_0' - (b - a)/q, x_0' + (b - a)/q]$ pînă cînd diferența $|\xi_0' - \xi_i|$ devine mai mică decît un prag de convergență dat.

O asemenea metodă este în special utilă cînd $w(x)$ reprezintă repartiția vitezei $v_r f(v_r)$, pentru care metoda Newton-Raphson furnizează o convergență prea lentă pentru valori mici ale lui $\xi_i$.

Rezumînd acest paragraf putem spune că evaluarea integralei multiple poate fi înlocuită cu media funcției ce trebuie integrată pe un set de puncte alese la întîmplare. În continuare, discutăm procesul de aleatorizare în mod deosebit pentru ciocnirile termice atom-diatom. Generalizarea asupra oricărei alte reacții sau proiect experimentul este ușoară.

#### 8.6.3.2. Calculul secțiunii eficace totale

*Aleatorizarea după* $\theta$, $\varphi$ *și* $\eta$

Acești factori au ca funcții de ponderare :

$$w(\varphi) = w(\eta) = \frac{1}{2\pi}$$

$$w(\theta) = \frac{1}{2} \sin \theta.$$

Folosind trei numere aleatoare $\xi_{i1}$, $\xi_{i2}$, $\xi_{i3}$ selectăm valorile inițiale pentru traiectoria $i$ așa încît :

$$\varphi_i = 2\pi\xi_{i1} \tag{8.155a}$$
$$\eta_i = 2\pi\xi_{i2} \tag{8.155b}$$
$$\theta_i = \arccos(2\xi_{i3} - 1) \tag{8.155c}$$

*Aleatorizarea după b*

Pe o asemenea direcție spațială, funcția de ponderare este :

$$w(b) = b.$$

Deoarece potențialul dintre un atom și o moleculă are un domeniu limitat, putem presupune că pentru un parametru de impact $b \geqslant b_{max}$ traiectoria devine nereactivă.

$$P_{AB} = 0 \qquad b \geqslant b_{max}. \tag{8.156}$$

Considerăm doar integrarea pe domeniul $[0, b_{max}]$ ; funcția normalizată de densitate este :

$$w(b) = \frac{2b}{b_{max}^2}.$$

Valorile inițiale ale lui $b$ vor fi luate ca :

$$b_i = b_{max} \sqrt{\xi_{i4}}\,. \tag{8.157}$$

Totuși, un astfel de proces nu este statistic eficient deoarece supraponderează valorile mari ale lui $b$, în timp ce traiectoriile reactive tind să apară la valori mici. Rămîne, totuși, o expresie mai bună :

$$b_i = b_{max}\xi_{i4}. \tag{8.158}$$

care corespunde unei distribuții uniforme.

*Aleatorizarea pe coordonate normale sau pe alte coordonate interne înrudite*

Aleatorizarea valorilor inițiale pe coordonate interne poate fi obținută folosind ecuația (8.125).

$$\xi_{i5} = \frac{\int_{Q^{(-)}}^{Q_i} f(QV)\,\mathrm{d}Q}{\int_{Q^{(-)}}^{Q^{(+)}} f(QV)\,\mathrm{d}Q} \tag{8.159a}$$

unde $Q^{(+)}$ și $Q^{(-)}$ reprezintă valorile punctelor clasice de extrem local (ecuația (7.277)). Dorim să mergem dincolo de aproximația armonică și să introducem efectul de rotație. Funcția $f$ care apare în (8.159 a) depinde de potențialul intramolecular ca și de numerele cuantice de rotație și vibrație. Forma ei analitică nu este cunoscută în practică. În cazul particular al moleculelor diatomice, putem înlocui (8.159 a) cu :

$$\xi_{i5} = \frac{\int_{R_-}^{R} G(RVJ)\,\mathrm{d}R}{\int_{R_-}^{R_+} G(RVJ)\,\mathrm{d}R} \tag{8.159b}$$

unde $R$ reprezintă distanța interatomică. Pentru a depăși această dificultate, înlocuim integrala după faza de vibrație printr-una oarecum echivalentă după perioada de vibrație :

$$G(R)\,\mathrm{d}R = \frac{\mathrm{d}t}{\tau_{1/2}}, \tag{8.160}$$

unde $\tau_{1/2}$ este semiperioada de vibrație.

Un asemenea procedeu este utilizabil atîta timp cît distribuția după timp este plată indiferent de forma funcției de distribuție radială $G$. Atunci :

$$\xi_{i5} = \frac{t_i}{\tau_{1/2}}. \tag{8.161}$$

Dacă pornim de la un timp inițial $t_0$ egal cu $-t_i$, cu o distanță de separare inițială $\rho_0'$ (rază de reacție inițială) (vezi figura 8.18) astfel încît :

$$|\rho_0'|_i = \{[\sqrt{(\rho_0^2 - b^2)} + |v_r|t_i]^2 + b^2\}^{1/2}. \tag{8.162}$$

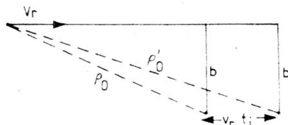



Fig. 8.18. — Schemă pentru obținerea fazei de vibrație.

și cu o separare internucleară inițială care alternează între $R_+$ și $R_-$, atunci la valoarea zero pe scala timpului atingem valoarea corectă pentru faza de vibrație.

### *Calculul valorilor punctelor de extrem*

Valorile punctelor de extrem ($R_\pm$) sînt, în mod clasic, rădăcinile următoarei ecuații pentru molecula diatomică :

$$E_{VJ} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_\pm^2} + V(R_\pm) - V(R_e) \tag{8.163}$$

unde $V(R)$ reprezintă energia potențialului internuclear, $R_e$ reprezintă distanța internucleară de echilibru, iar $E_{VJ}$ este energia de rotație-vibrație care se caracterizează prin numerele cuantice $J$ și $V$. Presupunem că $E_{VJ}$ are următoarea formă :

$$E_{VJ} = \omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 - \\ - \alpha_e\left(v + \frac{1}{2}\right) J(J+1) \tag{8.164}$$

care se leagă de curba energiei potențiale :

$$V(R - R_e) = \frac{k}{2}(R - R_e)^2 + \frac{g}{6}(R - R_e)^3 + \frac{j}{24}(R - R_e)^4 \qquad (8.165)$$

în așa fel încît

$$\omega_e = \sqrt{(k/\mu)}$$

$$B_e = (2\mu R_e^2)^{-1}$$

$$\omega_e x_e = \frac{3}{2\omega_e^2\mu^2}\left(\frac{5g^2}{72\omega_e^2\mu} - \frac{j}{24}\right) \qquad (8.166)$$

$$\alpha_e = -\frac{4B_e^3R_e^3g}{\omega_e} - 6B_e^2\omega_e$$

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e}$$

Ecuația (8.163) poate fi rezolvată prin metoda Newton-Raphson. Dacă :

$$G(R_\pm) = AR_\pm^{-2} + V(R_\pm) - B = 0 \qquad (8.167)$$

cu :

$$A = \frac{J(J+1)h^2}{2\mu}$$

și

$$B = V(R_e) + E_{VJ}$$

atunci :

$$G(R_\pm + h) \simeq G(R_\pm) + \left[\frac{\mathrm{d}G(R)}{\mathrm{d}R}\right]_{R_\pm} h \qquad (8.168)$$

Pentru un pas $h$ mic, vom scrie :

$$h \simeq \frac{G(R_\pm + h)}{[\mathrm{d}G(R)/\mathrm{d}R]_{R_\pm + h}} \qquad (8.169)$$

$$h \simeq \frac{AR^{-2} + V(R) - B}{[\mathrm{d}V(R)/\mathrm{d}R]_R - 2A/R^3} \qquad (8.170)$$

Următoarea valoare de încercare pentru $R$ va fi $R-h$ pînă cînd $h$ se apropie cît se poate de mult de zero. Tabelul 8.3 furnizează cîteva valori pentru punctele de extrem $R_+$ și $R_-$ în moleculele HD și HF.

*Tabelul 8.3*

Puncte de extrem și semiperioade de vibrație pentru moleculele de HD și HF (în unități atomice)[a]

| V | J | | HD[b] | HF[c] |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | $R_{(-)}$ | 1,21 | 1,64 |
| | | $R_{(+)}$ | 1,66 | 2,02 |
| | | $\tau_{1/2}$ | 194,98 | 201,42 |
| 0 | 1 | $R_{(-)}$ | 1,21 | 1,64 |
| | | $R_{(+)}$ | 1,66 | 2,02 |
| | | $\tau_{1/2}$ | 195,26 | 201,51 |
| 1 | 0 | $R_{(-)}$ | 1,10 | 1,54 |
| | | $R_{(+)}$ | 1,89 | 2,21 |
| | | $\tau_{1/2}$ | 197,78 | 207,32 |
| 1 | 1 | $R_{(-)}$ | 1,10 | 1,54 |
| | | $R_{(+)}$ | 1,89 | 2,21 |
| | | $\tau_{1/2}$ | 197,96 | 207,41 |

a) Pentru lungime : 1 u.a. = 0,529167 Å ; pentru timp : 1 u.a. = $= 2{,}41888 \times 10^{-17}$s ; pentru viteză : 1 u.a. = $2{,}187653 \times 10^{8}$cm s$^{-1}$.
b) $R_e$(HD) = 1,40u.a. ; c) $R_e$(HF) = 1,81u.a.

*Calculul semiperioadei*

Pentru a obține valoarea $\tau_{1/2}$ (pentru ecuația (8.161)) care reprezintă timpul asociat cu mișcarea nucleului de la $R_-$ la $R_+$, trebuie să integrăm expresia :

$$\tau_{1/2} = \int_{R_-}^{R_+} \frac{\mathrm{d}R}{v(R)} \tag{8.171}$$

unde $v(R)$ reprezintă viteza nucleară. Obținem pe $v(R)$ din expresia energiei totale asociată cu mișcarea de vibrație :

$$E_{VJ} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + V(R) - V(R_e) + \frac{\mu v(R)^2}{2} \tag{8.172}$$

În figura 8.19 prezentăm funcția $v(R)$ pentru molecula HF. Integrarea lui $\mathrm{d}R/v(R)$ poate fi ușor obținută printr-o metodă a trapezelor. Valorile obținute pentru semiperioade pentru HF și HD sînt redate în tabelul 8.3.

*Calculul secțiunii eficace*

După ce condițiile inițiale au fost selectate în conformitate cu procesul de aleatorizare, putem înlocui integrala multiplă pentru $\varphi$, $\theta$, $\eta$, $b$ și $R$ (sau $Q$) printr-o însumare simplă a tuturor traiectoriilor. Atunci :

$$S(v_r, J, V) = \frac{2\pi b_M^2}{p} \sum_{i=1}^{p} \xi_{i4} P_r(i) \tag{8.173}$$

unde $p$ reprezintă numărul total al traiectoriilor, iar $P_r(i)$ eficacitatea traiectoriei $i$. Să notăm că $P_r$ este egal cu 1 dacă traiectoria este reactivă iar altfel este zero.

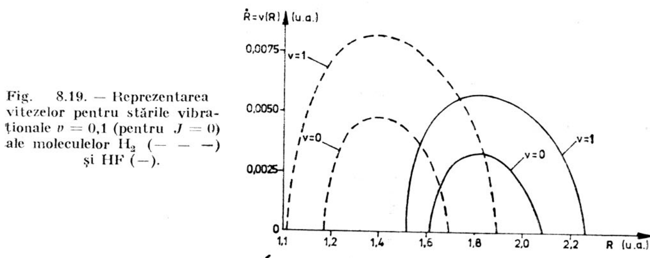



Fig. 8.19. — Reprezentarea vitezelor pentru stările vibraționale $v = 0,1$ (pentru $J = 0$) ale moleculelor $H_2$ (— — —) și HF (—).

### 8.6.3.3. Calculul constantei totale de viteză

Mai rămîn trei factori, $v_r$ $V$ și $J$, spre a fi selectați în mod adecvat în funcție de situația experimentală ce urmează a fi simulată.

*Aleatorizarea după $v_r$*

Deoarece energia totală ($E_{tot}$ : suma energiei de ciocnire $E_{cioc}$ sau $\mu_{AB}\, v_r^2/2$ și a energiei de rotație-vibrație $E_{VJ}$) trebuie să fie mai mare sau egală cu bariera de potențial ($E^{\neq}$) dintre reactanți și produși, nu este util să calculăm traiectoriile care au o viteză relativă prea mică. Cea mai mică valoare utilă ($v_m$) pentru $v_r$ va fi :

$$v_m = \left[ \frac{2(E^{\neq} - E_{VJ})}{\mu_{AB}} \right]^{1/2} \tag{8.174}$$

unde $\mu_{AB}$ reprezintă masa redusă totală a reactanților :

$$\mu_{AB} = \frac{M_A\ M_B}{M_A + M_B} \quad \text{(ecuația 8.114)}$$

Vitezele relative selectate ($v_i$) vor fi rădăcinile din :

$$\xi_{i6} = \frac{\int_{v_m}^{v_i} v_r f(v_r)\, dv_r}{\int_{v_m}^{\infty} v_r f(v_r)\, dv_r} \tag{8.175}$$

(trebuie să calculăm această expresie numai în cazul mediului termic) unde :

$$f(v_r) = \frac{4\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \exp(-\alpha v_r^2)\, v_r^2 \mathrm{d} v_r \qquad \text{(ecuaţia (8.113))}$$

cu

$$\alpha = \frac{\mu}{2kT}$$

Aceasta devine :

$$\xi_{i6} = \frac{\int_{v_m}^{v_i} v_r^3 \exp(-\alpha v_r^2)\, \mathrm{d} v_r}{\int_{v_m}^{\infty} v_r^3 \exp(-\alpha v_r^2)\, \mathrm{d} v_r} =$$

$$= 1 - \frac{(\alpha v_i^2 + 1) \exp(-\alpha v_i^2)}{(\alpha v_m^2 + 1) \exp(-\alpha v_m^2)} \qquad (8.176)$$

O astfel de ecuaţie poate fi uşor calculată prin metoda numerică descrisă anterior (vezi metoda de mediere Monte Carlo). Observăm că $\int_0^{\infty} v_r f(v_r)\, \mathrm{d} v_r$ nu este normalizată.

*Aleatorizarea după J şi V*

Dacă se presupune separarea dintre mişcarea de rotaţie şi cea de vibraţie, vom scrie :

$$\xi_{i7} = \frac{1}{Q_J} \sum_{j=0}^{J_i} g_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)^{*)} \qquad (8.177)$$

$$\xi_{i8} = \frac{1}{Q_V} \sum_{v=0}^{V_i} \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right), \qquad (8.178)$$

unde funcţiile de partiţie de rotaţie şi vibraţie sînt :

$$Q_J = \sum_{j=0}^{\infty} g_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \qquad (8.179)$$

$$Q_V = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right). \qquad (8.180)$$

---

*) În ecuaţia (8.177) $g_j$ reprezintă ponderea statistică pentru rotaţie (vezi tabelul 8.2) ; suma după $j$ trebuie extinsă şi asupra lui $k$ pentru moleculele giroscop simetric.

Ca și în metoda cvasiclasică, numerele $v$ și $j$ sînt valori întregi și se cere ca $V_i$ și $J_i$ să fie soluțiile întregi cele mai apropiate ale ecuațiilor precedente (8.177) și (8.178).

Calculul lui $E_j$ și $E_v$ trebuie să se facă presupunînd aproximația armonică :

$$E_j = \frac{j(j+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \tag{8.181}$$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\omega_e \tag{8.182}$$

sau adăugînd contribuția anarmonică (presupunînd $\alpha_e \simeq 0$).

Dacă nu se poate presupune separarea mișcărilor, primele ecuații pot fi rezolvate iterativ, pînă cînd :

$$\xi_{i7} = \frac{1}{Q_{VJ}} \sum_{j=0}^{J_i} g_j \exp\left(-\frac{E_{V_i j}}{kT}\right) \tag{8.183}$$

$$\xi_{i8} = \frac{1}{Q_{VJ}} \sum_{v=0}^{V_i} g_i \exp\left(-\frac{E_{vJ_i}}{kT}\right) \tag{8.184}$$

cu :

$$Q_{VJ} = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{v=0}^{\infty} g_j \exp\left(-\frac{E_{vj}}{kT}\right). \tag{8.185}$$

*Calculul constantei de viteză*

Presupunînd o aleatorizare corectă pe **V**, **J** și $v_r$, expresia constantei de viteză devine, pe baza metodei Monte Carlo :

$$k(T) = \frac{A}{q} \sum_{i=1}^{q} S(V_i J_i v_{r,i}) \tag{8.186}$$

unde :

$$A = \frac{2}{\sqrt{(\mu\alpha)}} (\alpha v_m^2 + 1) \exp(-\alpha v_m^2).$$

Coeficientul $A$ corespunde factorului de normare a integralei după viteza relativă :

$$A = \int_0^{\infty} v_r f(v_r)\, \mathrm{d}v_r \tag{8.187}$$

după cum reiese prin schimbarea de variabilă de la $v_r$ la *numărul aleator* $\xi$.

Pentru coliziunea atom-diatom în mediul termic avem nevoie de opt seturi de numere aleatoare ($\xi_{ij}$ pentru $i = 1, p$ și $j = 1,8$). Putem

satisface această cerință prin utilizarea unui singur vector al numerelor distribuite la întîmplare. ($\xi_k$ pentru $k = 1{,}8p$) ; primele opt valori de la $\xi_1$ la $\xi_8$ se folosesc ca $\xi_{11}, \ldots, \xi_{18}$, următoarele opt valori de la $\xi_9$ la $\xi_{16}$ devin $\xi_{21}, \ldots, \xi_{28}$ ş.a.m.d. pînă cînd $\xi_k$ înlocuieşte pe $\xi_{p8}$.

## 8.7. Dependenţa de temperatură a constantei vitezei de reacţie

Ultima expresie definită ilustrează dependenţa constantei vitezei de reacţie de temperatură atîta timp cît funcţiile de distribuţie $f(v_r)$ şi $f(VJ)$ sînt dependente de temperatură[32]. Atunci, putem scrie :

$$k(T) = \int \mathrm{d}v_r\, f(v_r, T) \sum_{VJ} f(VJ, T)\, k(v_r\, VJ). \tag{8.188}$$

Deoarece am limitat discuţia noastră la cazul unui amestec termic, constanta generală a vitezei este :

$$k(T) = \int \mathrm{d}v_r\, \frac{4v_r^2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mu}{2kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu v_r^2}{2kT}\right) \sum_{VJ} \frac{g_{VJ}}{Q_{rv}} \times$$
$$\times \exp\left(-\frac{E_{VJ}}{kT}\right) k(v_r\, VJ) \tag{8.189}$$

### 8.7.1. Expresia de tip Arrhenius [33]

Ecuaţia (8.189) se poate scrie, de asemenea, în funcţie de energia de ciocnire. Amintindu-ne că :

$$E_c = \frac{\mu v_r^2}{2} \tag{8.190}$$

atunci :

$$k(T) = \frac{(2/kT)^{3/2}}{(\pi\mu)^{1/2}\, Q_{rv}(T)} \sum_{VJ} g_{VJ} \int E_c \exp\left(-\frac{E_c + E_{VJ}}{kT}\right) S(E_c\, VJ)\, \mathrm{d}E_c \tag{8.191}$$

Pentru a simplifica scrierea acestei ultime expresii, să introducem funcţia $\varphi_*$ definită ca :

$$\varphi_*(E_c\, VJ, T) = E_c\, g_{VJ} \exp\left(-\frac{E_c + E_{VJ}}{kT}\right) S(E_c\, VJ). \tag{8.192}$$

Atunci :

$$k(T) = \frac{(2/kT)^{3/2}}{(\pi\mu)^{1/2}\, Q_{rv}(T)} \sum_{VJ} \int_0^\infty \varphi_*(E_c\, VJ, T)\, \mathrm{d}E_c \tag{8.193}$$

şi

$$\ln k(T) = \ln \frac{(2/k)^{3/2}}{(\pi\mu)^{1/2}} - \frac{3}{2} \ln T - \ln Q_{rv}(T) + \ln\left(\sum_{VJ} \int \varphi_*\, \mathrm{d}E_c\right) \tag{8.194}$$

ca :

$$\frac{\mathrm{d}\varphi_*}{\mathrm{d}T} = \frac{E_c + E_{VJ}}{kT^2}\, \varphi_* \tag{8.195}$$

Din derivata lui $\ln k(T)$ (8.194) față de $T$ găsim că :

$$\frac{\mathrm{d}\ln k(T)}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{kT^2}\left[\frac{\sum\limits_{VJ}\int_0^\infty (E_c + E_{VJ})\,\varphi_*(E_c\,VJ)\,\mathrm{d}E_c}{\sum\limits_{VJ}\int_0^\infty \varphi_*(E_c\,VJ)\,\mathrm{d}E_c} - \frac{3}{2}kT - kT^2\frac{\mathrm{d}\ln Q_{rv}(T)}{\mathrm{d}T}\right] \tag{8.196}$$

unde primul termen este, pur și simplu, valoarea medie a sumei $E_c + E_{VJ}$ (care reprezintă energia internă totală). Să notăm acest termen $\langle E_*\rangle$. Cel de-al doilea termen reprezintă energia de translație relativă a reactanților, iar ultimul corespunde energiei medii de vibrație-rotație. Să înlocuim acești ultimi doi termeni prin $\langle E_{\mathrm{R}}\rangle$. Vom scrie acum :

$$\frac{\mathrm{d}\ln k(T)}{\mathrm{d}T} = \frac{\langle E_*\rangle - \langle E_R\rangle}{kT^2} = \frac{E_{\mathrm{a}}}{kT^2} \tag{8.197}$$

Expresia este foarte apropiată de cea a lui Arrhenius, dar nu s-a făcut încă nici o presupunere referitoare la independența diferenței $\langle E_*\rangle - \langle E_R\rangle$ de temperatură. De asemenea, putem numi diferența $\langle E_*\rangle - \langle E_R\rangle$ energie de activare de tip Arrhenius. Independența de temperatură apare la îndeplinirea următoarei condiții :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(\langle E_*\rangle - \langle E_{\mathrm{R}}\rangle) = 0 \tag{8.198}$$

unde :

$$\frac{\mathrm{d}\langle E_*\rangle}{\mathrm{d}T} = \frac{\langle E_*^2\rangle - (\langle E_*\rangle)^2}{kT^2} = C_* \tag{8.199}$$

și

$$\frac{\mathrm{d}\langle E\rangle}{\mathrm{d}T} = \frac{3}{2}k + \frac{\langle E_{VJ}^2\rangle - (\langle E_{VJ}\rangle)^2}{kT^2} = C_v - \frac{3}{2}k \tag{8.200}$$

unde $C_v$ reprezintă capacitatea calorică a reactanților ; scăderea termenului $\frac{3}{2}k$ se impune numai cînd trebuie să considerăm numai mișcarea relativă $\left(\frac{3}{2}k \text{ în loc de } \frac{3}{2}k + \frac{3}{2}k\right)$. Condiția anterioară poate fi scrisă într-o nouă formă :

$$C_* \simeq C_v - \frac{3}{2}k. \tag{8.201}$$

Să presupunem, acum, că secțiunea eficace $(S\,(E_c\,VJ))$ se anulează la o energie de ciocnire mai mică decît o valoare $E_c^0$ dată și crește pentru ener-

gii de ciocnire mai mari pînă la o valoare asimptotică $S_0$. Astfel, ne putem imagina o formă analitică simplă precum :

$$S(v_r\ VJ) = S_0\{1 - \exp(-\alpha[E_c - E_c^0])\} \qquad \text{pentru } E_c \leqslant E_c^0$$

$$S(v_r\ VJ) = 0 \qquad \text{pentru } E_c \geqslant E_c^0 \quad (8.202)$$

Putem discuta, în continuare, exemplul simplu al constantei vitezei $k_{JV}$ pentru valori date ale lui $J$ și $V$

$$k_{JV} = \frac{(2/kT)^{3/2}}{\sqrt{(\pi\mu)}} S_0 \int_{E_c^0}^{\infty} E_c \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right)\{1 - \exp(-\alpha[E_c - E_c^0])\} \mathrm{d}E_c \tag{8.203}$$

unde s-a suprimat, spre simplificare, dependența secțiunii eficace de $J$ și $V$. Deoarece :

$$I(a) = \int_a^{\infty} y \exp(-y)\mathrm{d}y = \exp(-a)[1 + a] \tag{8.204}$$

putem scrie :

$$k_{VJ}(T) = 4S_0\sqrt{\left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right)}\left\{I\left(\frac{E_0}{kT}\right) - \frac{\exp(\alpha E_c^0)}{(1 + \alpha kT)^2} I\left(E_c^0\left[\frac{1}{kT} + \alpha\right]\right)\right\} \tag{8.205}$$

sau

$$k_{VJ}(T) = 4S_0\sqrt{\left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right)}\exp\left(-\frac{E_c^0}{kT}\right)\left[1 + \frac{E_c^0}{kT} - \frac{1 + E_c^0/kT + E_c^0\alpha}{(1 + \alpha kT)^2}\right]$$

Constanta de viteză se anulează cînd $\alpha$ tinde către zero, iar cînd $\alpha$ crește pînă la o valoare infinită, găsim :

$$\lim_{\alpha \to \infty} k_{VJ}(T) = 4S_0\sqrt{\left(\frac{kT}{2\mu\pi}\right)}\exp\left(-\frac{E_c^0}{kT}\right)\left[1 + \frac{E_c^0}{kT}\right] \tag{8.206}$$

Fig. 8.20. — Profilul secțiunii eficace totale pentru $\alpha = \infty$.

Această situație corespunde cu o secțiune eficace asemănătoare celei prezentată în figura 8.20. Din ecuația (8.205) scoatem energia de activare (de tip Arrhenius)

$$E_a = \langle E_* \rangle - \langle E_R \rangle = kT^2 \frac{\mathrm{d}\ln k(T)}{\mathrm{d}T} =$$

$$= \frac{kT}{2} + E_c^0 + \frac{2\alpha k^2 T^2 \dfrac{1 + E_c^0/kT + E_c^0\alpha}{(1+\alpha kT)^3} - E_c^0\left[1 - \dfrac{1}{(1+\alpha kT)^2}\right]}{1 + \dfrac{E_c^0}{kT} - \dfrac{1 + E_c^0/kT + E_c^0\alpha}{(1+\alpha kT)^2}} =$$

$$= \frac{kT}{2} + E_c^0 + \frac{k^2T^2(2 - \alpha E_c^0 - \alpha^2 E_c^0 kT)}{(1+\alpha kT)(E_c^0 + 2kT + \alpha E_c^0 kT + \alpha k^2 T^2)} \qquad (8.207)$$

cu:

$$\lim_{\alpha \to 0} (\langle E_* \rangle - \langle E_R \rangle) = \infty \qquad (8.208)$$

și

$$\lim_{\alpha \to \infty} (\langle E_* \rangle - \langle E_R \rangle) = \frac{kT}{2} + \frac{E_c^0}{1 + kT/E_c^0} \qquad (8.209)$$

Aceasta demonstrează că și pentru $E_c^0$ egal cu zero, energia de activare de tip Arrhenius, pentru valori date $V$ și $J$, trebuie să fie pozitivă și cuprinsă în domeniul $[kT/2,\infty]$. Cea mai mică valoare, $kT/2$, corespunde ca mărime energiei asociate cu translația de-a lungul căii de reacție.

### 8.7.2. Teoria stării de tranziție

Să scriem acum expresia $k(T)$ astfel încît să găsim, în mod explicit, funcția de partiție pentru translația relativă. În mod obișnuit, această funcție are forma:

$$Q_{tr} = V\left(\frac{2\pi\mu kT}{h^2}\right)^{3/2} \qquad (8.210)$$

Cum:

$$k(T) = \frac{4(\mu/2kT)^{3/2}}{\sqrt{\pi} Q_{VJ}} \sum_{VJ} g_{VJ} \int v_r^3 \exp\left(-\frac{E_c + E_{VJ}}{kT}\right) S(v_r\, VJ)\mathrm{d}v_r$$

atunci:

$$k(T) = \frac{4\pi V \mu^3}{h^3 Q_{tr} Q_{VJ}} \sum g_{VJ} \int v_r^3 \exp\left(-\frac{E_c + E_{VJ}}{kT}\right) S(v_r\, VJ)\mathrm{d}v_r \qquad (8.211)$$

Conform principiului Heisenberg, pentru fiecare direcție carteziană avem:

$$\Delta p_x \cdot \Delta x = h \qquad (8.212a)$$

sau

$$\Delta v_x \cdot \Delta x = \frac{h}{\mu}. \qquad (8.212b)$$

Dacă notăm cu $\tau_1$ și $\tau_2$ volumele elementare din spațiile poziției și vitezei în care două situații nu sînt fizic distincte, atunci:

$$\tau_1 \cdot \tau_2 = \frac{h^3}{\mu^3}. \qquad (8.213)$$

Constanta vitezei de reacție devine, prin introducerea lui (8.213) în (8.211) :

$$k(T) = \frac{kT}{h}\,\frac{V}{Q_{VJ}Q_{tr}}\sum_{VJ} g_{VJ}\int\frac{4\pi v_r^2\,dv_r}{\tau_2}\times$$

$$\times\int\frac{(h/kT)v_r\cdot 2\pi b\,db}{\tau_1}\exp\left(-\frac{E_c+E_{VJ}}{kT}\right)S(bv_r\,VJ), \qquad (8.214)$$

unde $4\pi v_r^2\,dv_r/\tau_2$ corespunde numărului de moduri distincte de a găsi pe $v_r$ între $v_r$ și $v_r + dv_r$ în spațiul vitezelor iar $(h/kT)v_r\cdot 2\pi b\,db/\tau_1$ corespunde pozițiilor distincte pentru o viteză relativă dată și pentru un parametru de ciocnire în domeniul $[b,\ b + db]$. Secțiunea eficace adimensională rămasă $S\,(b,\ v_r,\ VJ)$ reprezintă factorul de eficiență care selectează numai condițiile reactive pentru $b$, $v_r$, $V$ și $J$. Pentru toate aceste motive, introducem funcția de partiție $Q_*$ definită ca :

$$Q_* = \frac{8\pi\mu}{h^2kT}\sum_{VJ} g_{VJ}\int E_c\exp\left(-\frac{E_c+E_{VJ}}{kT}\right)S(E_cVJ)\,dE_c \quad (8.215)$$

Constanta vitezei de reacție capătă o formă simplă :

$$k(T) = \frac{kT}{h}V\frac{Q_*(T)}{Q_{tr}(T)\ Q(T)} \qquad (8.216)$$

sau înlocuind $Q_{tr}\,Q_{rv}$ prin $Q_R$ care corespunde unei funcții de partiție relative a reactanților :

$$k(T) = \frac{kT}{h}V\frac{Q_*(T)}{Q_R(T)} \qquad (8.217)$$

Să luăm acum logaritmul ultimei expresii :

$$\ln k(T) = \ln\frac{kV}{h} + \ln T + \frac{kT\ln Q_* - kT\ln Q_R}{kT} \qquad (8.218)$$

Amintindu-ne relația termodinamicii statistice :

$$F = -kT\ln Q \qquad (8.219)$$

obținem :

$$\ln k(T) = \ln\left(\frac{kV}{h}\right) + \ln T - \frac{F_* - F_r}{kT}$$

$$= \ln\left(\frac{kV}{h}\right) + \ln T - \frac{\Delta F_*}{kT} \qquad (8.220)$$

Această ecuație este foarte apropiată de cea dedusă din teoria stării de tranziție, denumită și teoria vitezelor absolute. Cu toate acestea, în cazul de față nu se face vreo presupunere cu privire la proprietățile stării de tranziție. Dacă derivăm acum expresia precedentă a lui ln $k(T)$ în raport cu temperatura, se găsește:

$$\frac{d \ln k(T)}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln Q_*}{dT} - \frac{d \ln Q_R}{dT} \tag{8.221}$$

Din termodinamica statistică știm că:

$$E = kT^2 \frac{d \ln Q}{dT} \tag{8.222}$$

Expresia precedentă (8.221) devine

$$\frac{d \ln k(T)}{dT} = \frac{1}{kT^2}(kT + E_* - E_R)$$

$$= \frac{1}{kT^2}(kT + \Delta E_*). \tag{8.223}$$

Prin urmare, între $\Delta E_*$ și $E_a$ există un termen $kT$ pe care l-am dedus anterior

$$\Delta E_* = E_a - kT. \tag{8.224}$$

Un asemenea rezultat arată că limita mai mică pentru $\Delta E_*$ (conform discuției de la ecuația (8.209) este:

$$\Delta E_* = -\frac{kT}{2}.$$

Totuși, deoarece:

$$F = E - TS$$

găsim că:

$$S_* = \frac{\Delta E_* - \Delta F_*}{T}. \tag{8.225}$$

### 8.7.3. Rezumat

Constanta vitezei se poate scrie sub forma:

$$k(T) = \frac{kTV}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_*}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_*}{kT}\right) \tag{8.226}$$

sau :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \qquad (8.227)$$

unde :

$$A = \frac{kTVe}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_*}{k}\right)$$

Aceste expresii sînt formal identice cu ecuația lui Arrhenius și cu relația obținută prin teoria stării de tranziție, dar ele nu justifică, în nici un caz, presupunerile diferite care s-au făcut pentru obținerea lor. În particular, nu introducem conceptul de stare de tranziție și nu presupunem independența de temperatură a unor parametri ca : $E_a$, $A$, $\Delta S_*$ și $\Delta E_*$. În cazul de față, vom trata reacțiile folosind anumite valori medii ale diferențelor în funcție de considerarea tuturor situațiilor inițiale sau numai a celor care corespund unui proces reactiv.

## 8.8. Un exemplu complex : supersistemul DHF [34]

### 8.8.1. Suprafața de energie potențială și calea de reacție

Pe hipersuprafața energiei potențiale DHF putem găsi trei minime absolute care corespund supersistemelor atom-diatom F+HD, D+HF și H+DF (ultimele două au aceeași energie și diferă numai prin schimbul D și H). Avem, de asemenea, trei minimax-uri de ordinul întîi care corespund supermoleculelor coliniare : F...H...D, F...D...H și D...F...H. Ultimul punct staționar este un maxim absolut corespunzător sistemului complet disociat D+H+F. Aceste caracteristici sînt rezumate în figura 8.21.

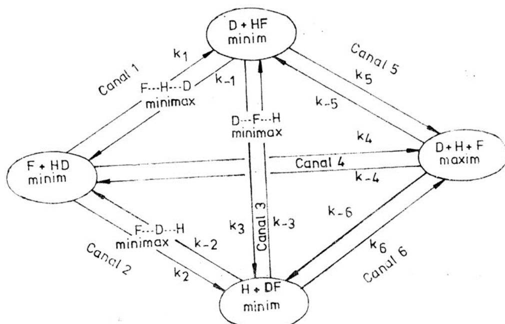



Fig. 8.21. — Puncte staționare pe hipersuprafața de energie potențială DHF.

Pentru reprezentarea analitică a hipersupafeței energiei potențiale s-a folosit o funcție extinsă de tip LEPS. Parametrii au fost ajustați pentru a corespunde cît mai mult posibil unui set de 450 calcule CI pentru diferite configurații nucleare. O regresie liniară ne permite să dispunem de forma analitică pentru curbele de disociere $H_2$ și HF :

$$^{1}E_{(r)} = \sum_i C_i \frac{1}{r^i}.$$

Coeficienții necunoscuți $C_i$ sînt dați în tabelul 8.4. Ceilalți parametrii $^{3}D_e$, $^{3}\alpha$ și $^{3}r_e$ ai funcției pure LEPS (ecuația (8.10)) au fost aleși mai

*Tabelul 8.4*

Parametrii de dezvoltare ($C_i$) pentru curba de disociere a $H_2$ și HF (în unități atomice)

| $i$ | $H_2$ | HF |
|---|---|---|
| 1 | 0,173509 | 0,125438 |
| 2 | − 2,794195 | − 1,226192 |
| 3 | 17,286903 | 0,291981 |
| 4 | − 52,486069 | 46,496138 |
| 5 | 86,598199 | − 242,441525 |
| 6 | − 84,411485 | 578,067148 |
| 7 | 49,948094 | − 796,842818 |
| 8 | − 17,112864 | 686,410466 |
| 9 | 2,604342 | − 376,192049 |
| 10 | 0,210075 | 127,661719 |
| 11 | − 0,133916 | − 24,468423 |
| 12 | 0,013929 | 2,024410 |

întîi printr-o cercetare aleatoare și optimizați prin metoda simplex tridimensională. Rezultatele obținute sînt :

$^{3}D(\mathrm{HD}) = 0{,}13226$   $^{3}D(\mathrm{HF}) = 0{,}15976$   (u.a. de energie)

$^{3}\alpha(\mathrm{HD}) = 0{,}9635$   $^{3}\alpha(\mathrm{HF}) = 1{,}5620$   (u.a. de distanță)$^{-1}$

$^{3}r_e(\mathrm{HD}) = 0{,}9163$   $^{3}r\,(\mathrm{HF}) = 1{,}6028$   (u.a. de distanță)

Funcția LEPS care rezultă reproduce calculele CI cu o eroare standard de 10 kcal mol$^{-1}$. Reprezentarea analitică a fost îmbunătățită pînă la o eroare standard de 2 kcal mol$^{-1}$ prin folosirea funcției reziduale ($f(r_1 r_2 r_3)$) de forma (8.19) :

$$f(r_1 r_2 r_3) = \sum C_{lmn} \frac{1}{r_{HD}^m}\left(\frac{1}{r_{HF}^l}\frac{1}{r_{DF}^n} + \frac{1}{r_{DF}^l}\frac{1}{r_{HF}^n}\right).$$

O metodă de regresie liniară în trepte ne permite să selectăm un set de coeficienţi $C_{lmn}$ astfel încît $l$, $m$, şi $n$ să fie în domeniul [0, 7] (vezi tabelul 8.5). Energiile reactive găsite în felul acesta sînt redate în tabelul 8.6. Energiile de activare din canalele 1 sau 2 sînt suficient de corecte comparate cu cele mai bune calcule CI [35] dar rezultatele din canalul 3 sînt întrucîtva subestimate. În canalele 4—6 variaţiile de energie sînt astfel încît procesul chimic corespunzător rămîne improbabil.

*Tabelul 8.5*

Coeficienţii de dezvoltare ($C_{lmn}$) ai funcţiei reziduale ($f_{(r_1 r_2 r_3)}$) utilizată pentru supermolecula DHF (în unităţi atomice)

| $l$ | $m$ | $n$ | $C_{lmn}$ | $l$ | $m$ | $n$ | $C_{lmn}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | 0 | 1 | 0, 428963 | 4 | 3 | 0 | 3, 265107 |
| 6 | 0 | 1 | 47, 385889 | 4 | 2 | 0 | 2, 432668 |
| 5 | 0 | 1 | — 75, 622582 | 1 | 2 | 0 | 0, 407943 |
| 4 | 0 | 1 | 45, 661974 | 7 | 0 | 3 | 33, 895584 |
| 3 | 0 | 1 | — 13, 851910 | 7 | 1 | 0 | — 2, 824472 |
| 7 | 1 | 1 | 263, 090285 | 5 | 0 | 4 | 1, 929291 |
| 4 | 1 | 1 | — 597, 018842 | 2 | 0 | 2 | 3, 546453 |
| 1 | 4 | 1 | — 0, 564983 | 7 | 0 | 2 | — 43, 924898 |
| 3 | 1 | 1 | 174, 774462 | 6 | 2 | 0 | — 26, 783891 |
| 2 | 3 | 0 | — 0, 517921 | 7 | 2 | 0 | 15, 380292 |
| 2 | 0 | 1 | 1, 670824 | 5 | 1 | 5 | — 14, 782299 |
| 6 | 1 | 1 | — 821, 618821 | 1 | 2 | 1 | 2, 401366 |
| 5 | 1 | 1 | 1.037, 644539 | 3 | 1 | 2 | — 11, 394305 |
| 2 | 1 | 1 | — 25, 915646 | 1 | 3 | 0 | 0, 803263 |
| 1 | 4 | 0 | 0, 394701 | 7 | 3 | 7 | 3, 179478 |

*Tabelul 8.6*

Energia relativă a diferitelor puncte staţionare ale hipersuprafeţei de energie potenţială pentru DHF (în kcal $mol^{-1}$)

| Punct staţionar | Geometrie (u.a.) | Energie relativă |
|---|---|---|
| F + HD | $r$(HD) = 1, 401 | 17, 05 |
| H + DF sau D + HF | $r$(DF) = 1, 806 | 0, 00 |
| H...D...F sau D...H...F | $r$(HD) = 1, 615, $r$(DF) = 2, 535 | 17, 68 |
| H...F...D | $r$(HF) = 2, 372, $r$(FD) = 2, 372 | 44, 95 |
| H + D + F | | 111, 66 |

Conform discuţiei noastre anterioare am determinat deja traseul de reacţie (vezi paragraful 8.4.2 ca şi paragraful 7.2.5). Metoda pas cu pas pe care am explicat-o ne permite să obţinem o cale de reacţie tabelată. S-au depus eforturi pentru a genera o reprezentare continuă a acestei curbe de referinţă pe hipersuprafaţa energiei potenţiale. Dacă $\sigma$ reprezintă

coordonata de reacție, orice punct al căii de reacție (RPW) poate fi exprimat ca o funcție a sistemului de coordonate $z$ și $Z$ definit anterior

$$\sigma = f(z, Z)$$

sau ca funcții inverse:

$$z(\text{RPW}) = f(\sigma)$$

$$Z(\text{RPW}) = f(\sigma)$$

(De fapt, sînt necesare numai două coordonate pentru că se pare că traseul de reacție apare numai pentru apropierile coliniare.) Așa cum se observă în figura 8.22 rezultă că ultimele expresii corespund unor hiperbole. Dacă alegem:

$$Z = A\sigma + B + \frac{\sqrt{(D\sigma^2 + E\sigma + F)}}{2C}$$

$$z = a\sigma + b + \frac{\sqrt{(\mathrm{d}\sigma^2 + e\sigma + f)}}{2c} + \alpha \exp[-\beta(\sigma - \gamma)^2]$$

pentru ușurința calculului am adăugat funcției $z$ o funcție gaussiană.

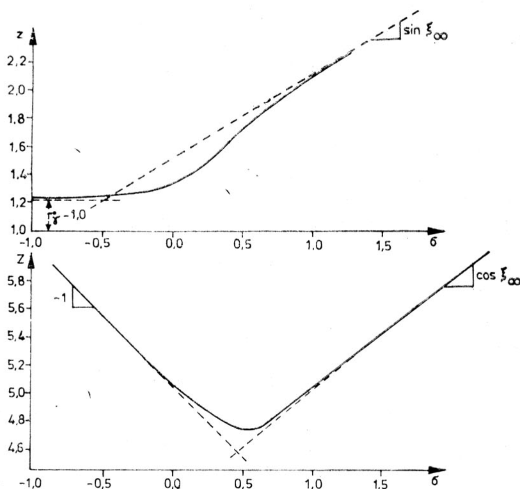
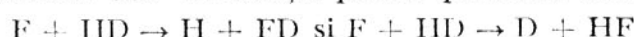



Fig. 8.22. — Calea de reacție pentru reacția $F + HD \rightarrow D + HF$.

În determinarea coeficienților s-a considerat (spre a conserva distanțele de-a lungul lui $\sigma$) o comportare asimptotică. Rezultatele sînt prezentate de tabelul 8.7.

*Tabelul 8.7*

Parametrii căii de reacție pentru procesele chimice :


$F + HD \rightarrow H + FD$ și $F + HD \rightarrow D + HF$

| $F + HD \rightarrow H + FD$ | | | | $F + HD \rightarrow D + HF$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A =$ | $-0{,}2254$ | $a =$ | $0{,}4178$ | $A =$ | $-0{,}1021$ | $a =$ | $0{,}3027$ |
| $B =$ | $3{,}7399$ | $b =$ | $1{,}0235$ | $B =$ | $4{,}6396$ | $b =$ | $1{,}1573$ |
| $C =$ | $1{,}0000$ | $c =$ | $1{,}0000$ | $C =$ | $1{,}0000$ | $c =$ | $1{,}0000$ |
| $D =$ | $2{,}3999$ | $d =$ | $0{,}6984$ | $D =$ | $3{,}2249$ | $d =$ | $0{,}3666$ |
| $E =$ | $-3{,}3686$ | $e =$ | $0{,}0986$ | $E =$ | $-2{,}7764$ | $e =$ | $0{,}3956$ |
| $F =$ | $1{,}3172$ | $f =$ | $0{,}0979$ | $F =$ | $-0{,}7366$ | $f =$ | $0{,}1335$ |
| | | $\alpha =$ | $-0{,}102$ | | | $\alpha =$ | $-0{,}197$ |
| | | $\beta =$ | $0{,}590$ | | | $\beta =$ | $3{,}564$ |
| | | $\gamma =$ | $2{,}887$ | | | $\gamma =$ | $0{,}075$ |

## 8.8.2. Traiectoriile clasice pentru reacția F + HD

În figurile 8.9—8.11 s-au prezentat deja unele traiectorii reactive sau nereactive pentru coliziunile F+HD. În aceste cazuri s-a folosit sistemul distanțelor interatomice ($r_{HF}$, $r_{DH}$, $r_{DF}$). Să folosim acum un alt sistem de coordonate care ia în considerare, în mod explicit, curba de referință a căii de reacție definită anterior.

Vom alege un set de șase coordonate numite și coordonate seminaturale (SNC) :

$\sigma$ : coordonata reacției

$n$ : definit prin secțiuni perpendiculare pe calea de reacție

$m$ : distanța care caracterizează un aranjament necoliniar

$\mathbf{\theta} = \{\theta\varphi\chi\}$ trei unghiuri euleriene legate de planul de rotație DHF

Detaliile s-au dat în altă parte [36]. Prin utilizarea unui astfel de sistem de referință putem vizualiza evoluția energiei cinetice, de-a lungul oricărei traiectorii clasice (fig. 8.23).

Partiția energiei cinetice totale conduce la :

$T$ (disociere)

$T$ (rotație)

$T$ (încovoiere — întindere) $= T(X) + T(Y) + f(m, n)$

cu : $T = T$ (disociere) $+ T$ (rotație) $+ T$ (încovoiere — întindere)

Din figura 8.23 rezultă că energia cinetică de disociere descrește prima. După traversarea punctului de tranziție ($\sigma = 0$) ea crește din nou. Aceasta corespunde unei ascensiuni pe suprafața potențialului urmată de o coborîre spre produși.

Cînd $J = 0$ în zona reactanților avem numai o contribuție de întindere la energia cinetică ; în apropierea punctului de tranziție se simte efectul mișcării de rotație — molecula diatomică ce rezultă ca produs are simultan contribuții de deformare și întindere la energia cinetică totală (din motive de claritate, nu toate curbele sînt ilustrate în zona de tranziție).

Reprezentînd evoluția lui $\sigma$ de-a lungul traiectoriei, devine posibilă o măsurare a timpului necesar reorganizării energiei (fig. 8.24). Timp de $2{,}31 \times 10^{-14}$ s, sistemul nu evoluează de-a lungul coordonatei de reacție ;

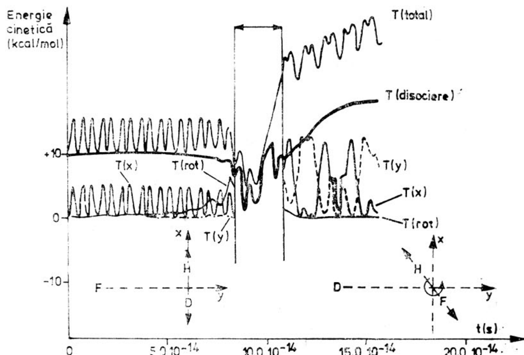



Fig. 8.23. — Energia cinetică în lungul unei traiectorii clasice în raport cu sistemul SNC. Condițiile inițiale: $V = 0$, $J = 0$ și $E_c = 10{,}16$ kcal mol$^{-1}$.

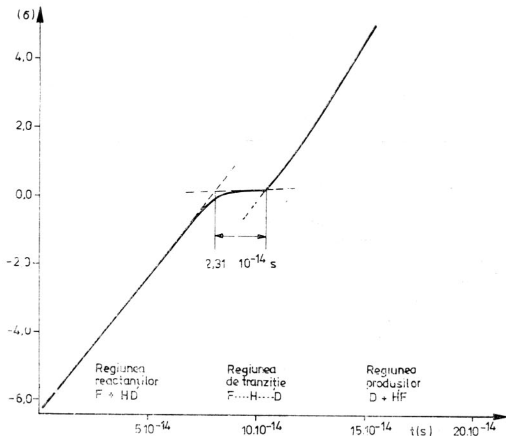



Fig. 8.24. — Funcția $\sigma(t)$ în lungul traiectoriei definite în fig. 8.23.

de fapt viteza $\dot{\sigma}$ devine aproximativ egală cu zero. Observăm că acest timp de tranziție crește pe măsură ce viteza relativă inițială scade. Pentru un set mare de traiectorii, valorile efectiv observate sînt în domeniul $[0{,}1 \times 10^{-14},\ 2{,}5 \times 10^{-14}]$ s.

### 8.8.3. Constanta de viteză și dependența ei de temperatură

Redăm aici constanta de viteză de reacție la două temperaturi (300 și 1 000 K) pentru ciocnirea termică F+HD. S-au făcut următoarele presupuneri pentru parametrul de ciocnire și pentru viteza relativă minimă de ciocnire

$$b_{max} = 4{,}0 \text{ u.a.} = 2{,}12 \text{ Å}$$

$$v_m = 0{,}0005 \text{ u.a.} = 1{,}094 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}.$$

Chiar și la 1 000 K probabilitatea de ocupare a primei stări (excitate) de vibrație în molecula HD ($V = 1$) rămîne prea mică pentru a genera ciocniri (vezi figura 8.15). Pentru numărul cuantic de rotație și pentru viteza relativă, domeniul baleiat efectiv printr-un generator aleatoriu este redat în tabelul 8.8. Detaliile coliziunilor reactive sau nereactive sînt redate în tabelul 8.9.

*Tabelul 8.8*

Domeniul de variație al lui $J$ și $v_r$ baleiat de un generator aleatoriu

| | 300 K | 1000 K |
|---|---|---|
| $[J_{min}, J_{max}]$ | [0, 6] | [0, 8] |
| $[v_m, v_{max}]$ | [0, 0005, 0, 0024] | [0, 005, 0, 0043] |

Tabelul 8.9 arată faptul că eroarea relativă a integrandului în metoda Monte Carlo, rămîne la un nivel de 10 pînă la 20 la sută în conformitate cu numărul relativ mic de traiectorii calculate. Din aceste rezultate putem calcula constantele de viteză de reacție și dependența lor de temperatură (vezi tabelul 8.10).

Comparația cu rezultatele experimentale nu este posibilă; totuși, ciocnirea $F+H_2$ relatată de Fettis [37] și de Homann [38] conduce la o constantă a vitezei de reacție de ordinul:

$$k(T) = k_1 + k_2 = 2{,}764 \times 10^{13} \text{ (la 300 K) și } 7{,}868 \times 10^{13} \text{ (la 1000 K)}$$

care trebuie comparată cu $2{,}65 \times 10^{12}$ (calculat prin formula

$k = 4{,}68 \times 10^{13} \exp(-7.155 \text{ J mol}^{-1}/RT)$ [39]) la 300 K și $1{,}98 \times 10^{13}$ [37]

*Tabelul 8.9*

Traectoriile generate în fiecare canal pentru ciocnirile F + HD ; sînt date pentru comparație rezultatele ciocnirilor D + HF

| Canalul | Reacția | Numărul de traectorii (și estimarea erorii standard) | |
|---|---|---|---|
| | | 300 K | 1000 K |
| 0 | $F + HD \rightarrow F + HD$ | 247 (3%) | 219 (4%) |
| 1 | $F + HD \rightarrow D + HF$ | 55 (12%) } (8%) | 68 (11%) } (7%) |
| 2 | $F + HD \rightarrow H + DF$ | 48 (13%) } | 63 (11%) } |
| ........ | Numărul total ........ | ....350.................... | .350................ |
| 0 | $D + HF \rightarrow D + HF$ | — | 470 (5%) |
| −1 | $D + HF \rightarrow F + HD$ | — | 30 (18%) |
| 3 | $D + HF \rightarrow H + DF$ | — | 0 |
| ........ | **Numărul total** ........ | ........ — | ........500.......... |

*Tabelul 8.10*

Constanta de viteză și dependența sa de temperatură pentru ciocnirea termică F + HD

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) = \frac{kT}{h} V \exp\left(-\frac{\Delta S_*}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_*}{kT}\right)$$

| | $F + HD \rightarrow H + FD$ | | $F + HD \rightarrow D + HF$ | | $D+HF \rightarrow F+HD$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | 300 K | 1000 K | 300 K | 1000 K | 100 K |
| $k(T)(cm^3mol^{-1}s^{-1})$ | $1,065 \times 10^{13}$ | $4,560 \times 10^{13}$ | $1,699 \times 10^{13}$ | $3,308 \times 10^{13}$ | $5,461 \times 10^{10}$ |
| $E_a$(kcal $mol^{-1}$) | 0,582 | 1,101. | 0,466 | 1,484 | 12,955 |
| $A(cm^3mol^{-1}s^{-1})$ | $2,830 \times 10^{13}$ | $7,933 \times 10^{13}$ | $3,713 \times 10^{13}$ | $6,973 \times 10^{13}$ | — |
| $\Delta F_*$(kcal $mol^{-1}$) | −1,758 | −6,358 | −2,037 | −5,720 | 7,01 |
| $\Delta E_*$(kcal $mol^{-1}$) | −0,014 | −0,886 | −0,130 | −0,503 | 11,00 |
| $\Delta S_*$(kcal $mol^{-1}K^{-1}$) | 5,814 | 5,472 | 6,354 | 5,217 | −18,0 |

sau $7,08 \times 10^{13}$ [38] la 1000 K. Dacă rezultatele noastre par ușor supraestimate aceasta se datorește barierei de tranziție oarecum mai mică obținută de noi comparativ cu cea acceptată, în mod obișnuit (0,62 kcal $mol^{-1}$ față de 1,6 kcal $mol^{-1}$ [40]).

Tabelul 8.10 arată, de asemenea, o energie de activare ($E_a$) de tip Arrhenius foarte mică. Totuși, acest termen rămîne întotdeauna mai mare decît $kT/2$ conducînd la o valoare pozitivă pentru $\Delta E_*$. Considerînd figura 8.25 rezultă că orice supersistem reactant conține suficientă energie pentru a ocoli punctul de tranziție, atunci cînd la energia potențială adăugăm corecția ZPE datorată vibrației reziduale. Faptul că anumite traiectorii sînt nereactive se poate înțelege numai din punct de vedere dinamic. Calculele ZPE duc la următoarele frecvențe de vibrație pentru punctul de tranziție :

a) Vibrația de întindere $r_{HF} + r_{DH}$ : 1 823,45 $cm^{-1}$

b) Deformare (două moduri perpendiculare) : 460,46 $cm^{-1}$

c) Întindere reactivă : $r_{HF} - r_{DH}$ ; i 731,81 $cm^{-1}$ (frecvență imaginară).

Aceste valori induc o corecţie negativă ZPE de $-2,4$ kcal mol$^{-1}$ la bariera de tranziţie (figura 8.26).

Dintr-un alt punct de vedere putem discuta energiile de activare în termenii secţiunilor eficace ($S$). Din traiectoriile disponibile am încercat să estimăm dependenţa secţiunii eficace de parametrii $v_r$ şi $J$ (figura 8.27 şi tabelul 8.11).

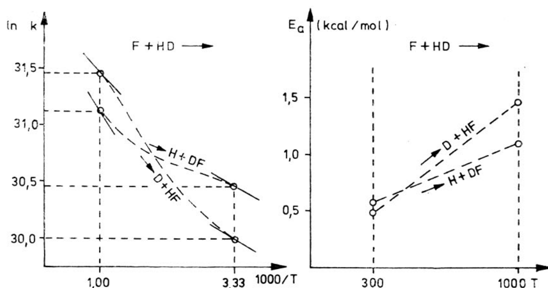



Fig. 8.25. — Reprezentarea ln $k(T)$ în raport cu $1/T$ şi dependenţa $E_a$ de temperatură.

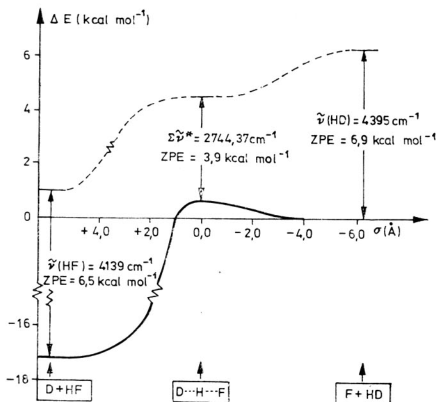



Fig. 8.26. — Variaţia energiei relative şi a energiei de zero (ZPE) în lungul căii de reacţie.

Proiectul de calcul orientat către evaluarea directă a lui $k(T)$ ca şi numărul mic de traiectorii ne permit să dăm numai rezultate calitative. Cu toate acestea observăm o creştere rapidă a secţiunii eficace în raport

*Tabelul 8.11*

Valorile observate și cele estimate pentru cea mai joasă energie de ciocnire și cea mai mare secțiune eficace

| Reacția | Temperatura (K) | Valori observate | | Valori estimate ($\alpha = \infty$) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $E_c^0$ (kcal mol$^{-1}$) | $S^0$ (u.e.) | $E_c^0$ (kcal mol$^{-1}$) | $S^0$ (u.e.) |
| $F + HD \rightarrow D + HF$ | 300 | 0,470 | 7,93 | 0,571 | 8,61 |
| | 1000 | 0,464 | 7,05 | 0,520 | 7,09 |
| $F + HD \rightarrow H + DF$ | 300 | 0,420 | 4,79 | 0,414 | 4,77 |
| | 1000 | 0,765 | 10,08 | 1,261 | 10,95 |
| $D + HF \rightarrow F + HD$ | 1000 | — | — | — | — |

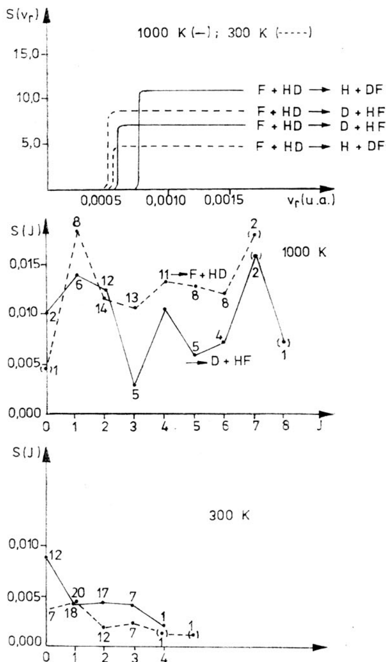



Fig. 8.27. — Dependența secțiunii eficace de viteza relativă de ciocnire ($v_r$) și de numărul cuantic de rotație ($J$).

cu viteza relativă; modelarea curbelor $S(E_c)$ este de acest tip (ecuaţia (8.202)):

$$S(E_c) = 0 \qquad \text{pentru } E_c \leqslant E_c^0$$

$$S(E_c) = S^0\{1 - \exp[-\alpha(E_c - E_c^0)]\} \text{ pentru } E_c \geqslant E_c^0$$

cu o valoare $\alpha$ cvasiinfinită. În tabelul 8.11 redăm valorile efectiv observate pentru $E_c^0$ şi $S^0$ şi a celor obţinute presupunînd că $\alpha = \infty$ acolo unde vrem să reproducem valorile date anterior (tabelul 8.10) pentru $E_a$ şi $k(T)$.

Concordanţa dintre valorile observate şi cele calculate arată că mica energie de activare de tip Arrhenius corespunde unei creşteri rapide a secţiunii eficace între zero şi o constantă $S^0$ la o energie de ciocnire dată $E_c^0$.

## Bibliografie


1. N. Rosen, P. M. Morse, *Phys. Rev.*, **42**, 210 (1932).
2. S. N. Mohammad, *Internat. J. Quantum Chem.*, **13**, 429 (1978).
3. A. Ralston, H. S. Will, *Mathematical Methods for Digital Computers*, Vol. II, Wiley, 1968, p. 156.
4. M. Sana, *Rapport d'Activité Scientifique du CECAM* CECAM, 1978, p. 176.
5. J. L. Dunham, *Phys. Rev.*, **41**, 721 (1932).
6. C. L. Beckel, R. Engelke, *J. Chem. Phys.*, **49**, 5199 (1968).
7. G. Simons, R. G. Parr, J. M. Finlan, *J. Chem. Phys.*, **59**, 3229 (1973).
8. K. D. Jordan, J. L. Kinsey, R. Silbey, *J. Chem. Phys.*, **61**, 911 (1974).
9. T. F. George, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, **59**, 1959 (1973); *Chem. Phys.*, **2**, 129 (1973).
10. K. D. Jordan, *Internat. J. Quantum Chem. Symp.*, **9**, 325 (1975).
11. F. London, *Z. Elektrochem.*, **35**, 552 (1929); P. J. Kuntz, în *Atom-Molecule Collision Theory* (Ed. R. B. Bernstein), Plenum, 1979, Chap. 3, p. 55.
12. J. Hirschfelder, H. Eyring, B. Topley, *J. Chem. Phys.*, **4**, 170 (1936); J. T. Muckerman, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1135 (1971); **56**, 2997 (1972); P. J. Kuntz, *Chem. Phys. lett.*, **16**, 581 (1972).
13. R. N. Porter, M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1105 (1964); D. G. Thruhlar, C. J. Horowitz, *J. Chem. Phys.*, **68**, 2466 (1978).
14. H. Conroy, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3979 (1969).
15. D. R. McLaughlin, D. L. Thomson, *J. Chem. Phys.*, **59**, 4393 (1973); X. Chapuisat, Y. Jean, *Topics in Current Chemistry*, Vol. 8, Springer-Verlag, 1976; S. K. Gray, J. S. Wright, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2867 (1977); S. K. Gray, J. S. Wright, X. Chapuisat, *Chem. Phys., Lett.*, **48**, 155 (1977).
16. K. T. Tang, J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.*, **68**, 5501 (1978).
17. P. J. Kuntz, în *Dynamics of Molecular Collisions* (Ed. W. H. Miller), Plenum Press, 1976, Part B, Chap. 2, p. 68.
18. S. W. Harrison, S. Swaminathan, D. L. Beveridge, R. Ditchfield, *Internat. J. Quantum Chem.*, **14**, 319 (1978).
19. W. L. J. Jorgensen, M. E. Cournoyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 4942 (1978); D. R. Yarkony, S. V. O'Neil, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **60**, 855 (1974).
20. G. C. Lie, E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **62**, 2195 (1975); O. M. Matsuoka, E. Clementi and M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.*, **64**, 1351 (1976).
21. W. L. Jorgensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 7824 (1978).
22. K. Fukui, S. Kato, H. Fujimoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1 (1975); Z. Ishida, K. Morokuma, A. Komornicki, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2153 (1977); A. Tachibana, K. Fukui, *Theoret. Chim. Acta*, **49**, 321 (1978), **51**, 189 (1979).

23. M. Sana, G. Reckinger, G. Leroy, *Theoret. Chim. Acta*, **58**, 145 (1981).
24. K. Fukui, S. Kato, H. Fujimoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1 (1975).
25. W. H. Miller, N. C. Handly, J. E. Adams, *J. Chem. Phys.*, **72**, 99 (1980).
26. J. T. Hougen, P. R. Bunker, J. W. C. Johns, *J. Mol. Spect.*, **34**, 136 (1970).
27. F. S. Acton, *Numerical Methods that Work*, Harper, 1970, Chap. 5, p. 129.
28. M. Karplus, R. N. Porter, R. D. Sharma, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3259 (1965); R. N. Porter, L. Ralf, în *Dynamics of Molecular Collisions* (Ed. M. H. Miller), Plenum Press, 1976, Chap. 1, p. 1; D. G. Truhlar, J. T. Muckerman, în *Atom-Molecule Collision Theory* (Ed. R. B. Bernstein), Plenum Press, 1979, Chap. 16, p. 505.
29. G. Herzberg, în *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 2. Van Nostrand-Reinhold, 1945, Chap. I, p. 13; D. M. Dennison, *Rev. Mod. Phys.*, **3**, 280 (1931), **12**, 175 (1940).
30. J. M. Hammersley, D. C. Handscomb, în *Les Méthodes de Monte Carlo*, Dunod, 1967.
31. C. B. Haselgrove, *Math. Comput.*, **15**, 323 (1961); sau pentru aplicații vezi H. Conroy, *J. Chem. Phys.*, **47**, 5307 (1967); H. H. Suzukawa, D. L. Thompson, V. B. Cheny, M. Wolfsberg, *J. Chem. Phys.*, **59**, 3992, 4000 (1973).
32. S. F. Christov, *Collision Theory and Statistical Theory of Chemical Reactions*, Lecture Notes in Chemistry no. 18, Springer-Verlag, 1980, Chap. III, p. 122.
33. R. C. Tolman, în *Statistical Mechanics*, Chemical Catalog Company, 1927, Chap. 21; R. H. Fowler, E. A. Guggenheim, in *Statistical Thermodynamics*, Cambridge Press, 1939, Cap. 12; M. Karplus, R. N. Porter, R. D. Sharma, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3259 (1965).
34. G. Reckinger, Ph. D. Thesis, Université Catholique de Louvain (1983).
35. J. C. Polanyi, L. Schreiber, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **62**, 267 (1977).
36. A. Nauts, X. Chapuisat, *Chem. Phys.*, **46**, 333 (1980).
37. G. C. Fettis, *Prog. React. Kinet.*, **2**, 3 (1964).
38. K. H. Homann, H. Schweinfurth, J. Warnatz, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **81**, 724 (1977).
39. P. Carsky, R. Zahradnik, *Internat. J. Quantum Chem.*, **16**, 243 (1979).
40. R. Foon, M. Kaufman, *Progr. Reaction Kinetics*, **8**, 81 (1975).

# Indice de autori

Numerele tipărite cu caractere aldine se referă la citări din cadrul bibliografiei.

# Indice de subiecte

Numerele tipărite cu caractere aldine se referă la citări în titluri de paragraf, iar litera u indică paginile următoare.

# Indice de substanțe

Numerele tipărite cu caractere aldine se referă la reacții chimice.

# Lista abrevierilor curente

AO, orbital atomic

BDE, energia de disociere a legăturii
BF, sistem fixat pe moleculă
BO, Born-Oppenheimer

CF, funcție configurațională
CGTO, orbital contractat de tip gaussian
CI, interacție configurațională
CIPSI, interacție configurațională prin perturbare iterativă de ordinul doi
CMO, orbital molecular canonic
CNDO, neglijare completă a acoperirii diferențiale
CSF, funcție configurațională de stare

DIM, (sistem de) doi atomi în moleculă
DM, matrice de densitate

EA, afinitate pentru electron
EH, extended Hückel sau Hückel generalizată

FSGO, orbital sferic difuz de tip gaussian

GTO, orbital de tip gaussian

HF, Hartree-Fock
HFF, forță de tip Hellmann-Feynman
HFR, Hartree-Fock-Roothaan
HOMO, cel mai înalt orbital molecular ocupat

INDO, neglijare intermediară a acoperirii diferențiale
INO, orbital natural iterativ
IP, potențial de ionizare
IR, infraroșu
IRP, cale de reacție intrinsecă

LCAO, combinație liniară de orbitale atomice
LCBO, combinație liniară de orbitale de legătură
LCDS, combinație liniară de determinanți Slater
LCVO, combinație liniară de orbitale de valență
LEPS, London-Eyring-Polanyi-Sato
LMO, orbital molecular localizat
LUMO, cel mai jos orbital molecular liber

MINDO, INDO modificat
MO, orbital molecular

NC, coordonate naturale
NDDO, neglijare a acoperirii diferențiale diatomice
NO, orbital natural

PLCLO, interacție configurațională perturbativă asupra orbitalelor localizate
PCSO, spin orbital pseudocanonic
PES, suprafață de energie potențială
PPP, Pariser-Parr-Pople

QCPE, Quantum Chemistry Program Exchange

RHF, metodă Hartree-Fock restrictivă
RPW, cale de reacție

SCF, metoda cîmpului selfconsistent
SE, energie de stabilizare
SF, sistem de coordonate fix
SNC, coordonate seminaturale
SO, spin-orbital
SOMO, orbital molecular simplu ocupat
STO, orbital de tip Slater

TST, teoria stării de tranziție
UHF, metoda Hartree-Fock nerestrictivă

WF, funcție de undă
WFF, forța corespunzătoare funcției de undă

ZDO, acoperire diferențială nulă
ZPE, energie de zero

Redactor : HENRIETTE TURCU
Tehnoredactor : SILVIA DEOCLEȚIAN
Coperta de : EUGEN STOIAN

*Bun de tipar : 10.03.1988. Format : 16/70×100. Coli de tipar : 36,50* C. Z. *pentru biblioteci mari : 530.145.6:541.6, 541.6:530.145.6, 539.2:530.145.6 C. Z. pentru biblioteci mici: 530.145.6.*

cd. 361. I. P. Informația
str. Brezoianu nr. 23—25,
București.

Lei 53